

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի անդակակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան,  
Գ. Հ. Գրիգորյան, **Գ. Յ. Քաղեոսյան** (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան,  
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան,  
Լ. Գ. Մելքոնյան, Ա. Հ. Վարդանյան, Ա. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար),  
Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Տ. Գ. Ազատյան, Վ. Ժ. Ազատյան (зам. главного редактора), Ա. Ն. Առաքելյան,  
Ա. Ա. Առաքելյան, Գ. Գ. Բաբայան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Տ. Ա. Վարդանյան, Գ. Վ. Կր-  
մոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Մանթաշյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Մ. Տարայան,  
**Գ. Գ. Գրմոյան** (глав. редактор), Տ. Ա. Տեր-Դանիելյան (ответ. секретарь),

Խմբագրություն հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамунтян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.74+678.046.361

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ВОДОРОДА И  
ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ  $Ni/SiO_2$   
КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИИ

А. А. АЛЧУДЖАН и М. А. МЕЛКУМОВ

Ереванский политехнический институт имени К. Маркса

Поступило 28 IV 1972

Изучено влияние объемной скорости водорода и температуры приготовления на активность  $Ni/SiO_2$  катализаторов, полученных из формиата. Полученные результаты в одних случаях согласуются с теорией пересыщения, а в других—нет. Сделана попытка связать различного рода отклонения от теории пересыщения с дезактивацией катализаторов участниками реакции.

Рис. 4, библиографические ссылки 5.

Важное значение имеет разработка способов приготовления катализаторов, позволяющих получать активные катализаторы. Данная работа сопряжена с теорией пересыщения Рогинского\*.

При разложении формиата никеля в токе водорода по мере увеличения скорости продувания водорода, а также при повышении температуры разложения  $\Delta F$  растет.

Зависимость активности  $Ni$ -металлических катализаторов от  $\Delta F$  была изучена [1,2]. В настоящей работе такое изучение выполнено на примере  $Ni/SiO_2$  катализаторов.

Экспериментальная часть

Катализатор получали разложением формиата  $Ni$ , нанесенного на  $SiO_2$  [3]. Испытание и оценка активности производились по методике, принятой в [1,2,4].

*Изменение активности  $Ni/SiO_2$  катализатора по времени.* Из кр. 1. рис. 1 видно, что в процессе гидрирования\*\* активность свежевосстановленного катализатора постепенно снижалась и установилась на постоян-

\* Согласно этой теории, с ростом пересыщения реакции образования, величина которой выражается  $\Delta F$  (изменение свободной энергии), растет и активность катализатора.

\*\* Активность изучалась на примере гидрирования бензола в паровой фазе.

ном уровне. После этого он был обработан струей водорода при  $200^\circ$  в течение 3 час. и снова испытан. Из кр. 2, рис. 1 видно, что предыдущая кривая в значительной мере воспроизведена.

*Действие  $C_6H_{12}$  и  $C_6H_6$  на  $Ni/SiO_2$  катализаторы.* Образец свежестановленного катализатора непосредственно после испытания (рис. 2, кр. 1) был обработан в течение 90 мин. парами циклогексана и снова испытан (рис. 2, кр. 2). Как видно из этих кривых (1 и 2) рис. 2, обработка привела к небольшой дезактивации. При последующей продувке через этот катализатор струи водорода активность достигла уровня, бывшего до обработки циклогексаном (кр. 3, рис. 2). Аналогичным образом было изучено воздействие бензола на  $Ni/SiO_2$  катализатор (кр. 4—7, рис. 2).

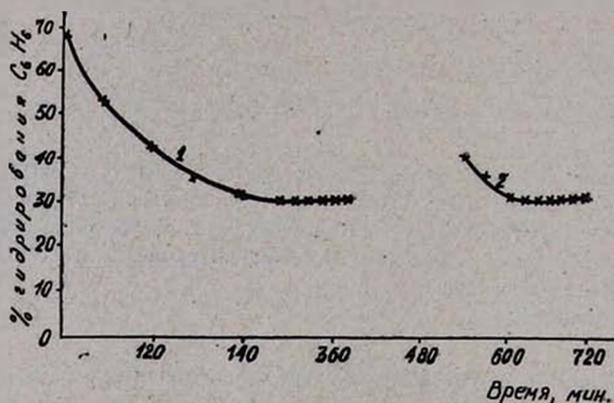


Рис. 1. Воспроизводимость активности  $Ni/SiO_2$  катализаторов. Условия гидрирования: температура  $200^\circ$ ,  $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ ; скорость струи водорода  $V_{H_2} = 2,5 \text{ л/час}$ . 1 — изменение активности в течение испытания; 2 — активность катализатора после 3 час. обработки струей водорода при  $200^\circ$ .

Как видно из рис. 2, дезактивация  $Ni/SiO_2$  катализаторов бензолом и циклогексаном небольшая (в отличие от  $Ni$ -металлических, где дезактивация сильнее [5]) и обратимая.

Наблюдаемая воспроизводимость первоначально установившейся активности при продувании водорода является следствием десорбции блокирующих поверхность катализатора  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$ .

Специальными опытами было установлено, что за счет поглощения и выделения  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$  носителем ( $SiO_2$ ) закономерности изменения активностей катализаторов в процессе их испытания не искажаются.

*Приготовление и активность катализаторов.* Прежде всего ставилась задача определить связь между активностью и скоростью водорода во время восстановления никеля из формиата на  $SiO_2$ . Поставлены две серии опытов: 1 серия  $t_{\text{восст.}} = 240^\circ$  и 2— $300^\circ$ . Скорости струи водорода при каждой из этих температур были 0,25; 1,00; 2,00; 3,00 л/час. Испытание

активности производилось при 200, 184 и 168° в порядке понижения температуры.

Как видно из рис. 3, по мере увеличения скорости струи H<sub>2</sub> во время восстановления катализатора начальные (кр. 1 и 2) (активность недеактивированных бензолом и циклогексаном катализаторов) и конечные установившиеся (кр. 3 и 4) активности (испытание при 200°) растут.

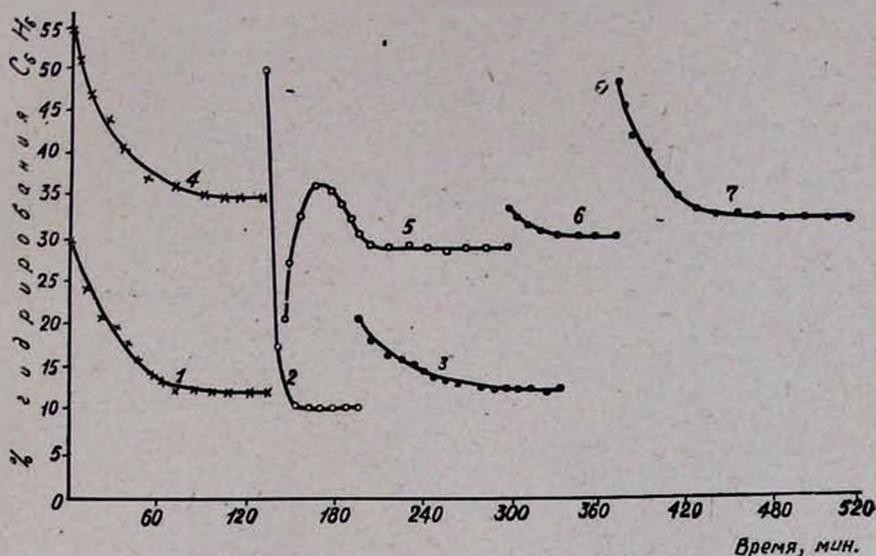


Рис. 2. Влияние циклогексана и бензола на активность Ni/SiO<sub>2</sub> катализаторов. 1 — изменение активности по времени; 2 — после обработки парами C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> при 200° в течение 1,5 час. (после получения кр. 1); 3 — после обработки дезактивированного циклогексаном катализатора струей водорода при комнатной температуре в продолжении 4 час.; 4 — изменение активности по времени свежее восстановленного катализатора; 5 — после обработки катализатора при 200° струей паров бензола в течение 1,5 час. (после получения кр. 4); 6 — после обработки дезактивированного бензолом катализатора при комнатной температуре струей водорода в течение 4 час.; 7 — после обработки (вслед за получением кр. 6) струей водорода при 200° в течение 7 час. Условия испытания:

$$H_2 : C_6 = 4 : 1, V_{H_2} = 2,5 \text{ л/час.}$$

В случае испытания при 184 и 168° катализаторов, полученных восстановлением образцов при 240°, с увеличением скорости струи H<sub>2</sub> кривые активности проходят через максимумы (кр. 1 и 4, рис. 4), а при 300° наблюдается возрастание активности (кр. 2 и 3, рис. 4).

Из рис. 3 и 4 можно сделать вывод и о зависимости активности от температуры восстановления: по мере повышения температуры восстановления (240 и 300°) растут начальные и конечные (испытание при 200 и 184°) активности. В случае же испытания при 168° зависимость активности от температуры восстановления является несколько сложной (кр. 3 и 4, рис. 4).

Из приведенных данных видно, что с изменением пересыщения активность  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  катализаторов может меняться сложным образом. Возможно, имеет значение то, что при различных температурах дезактивация  $\text{Ni}$ -катализаторов участниками реакции ( $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) происходит в различной степени\*.

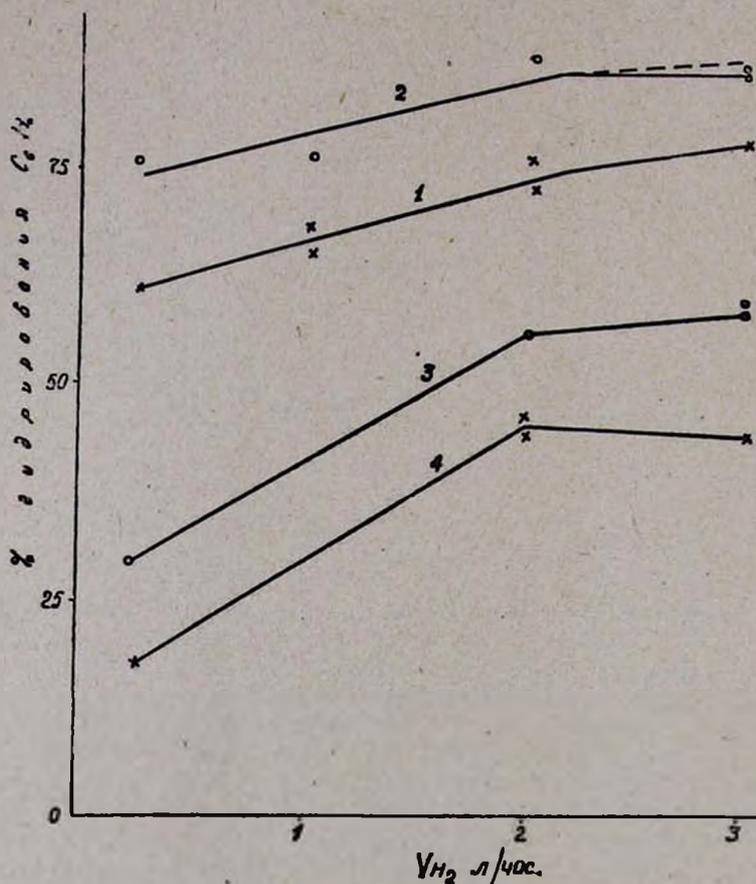


Рис. 3. Зависимость начальных (кр. 1 и 2) и конечных (установившихся) (кр. 3 и 4) активностей свежевосстановленных  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  катализаторов от скорости водорода. Температура восстановления: 1 — 240°; 2 — 300°; 3 — 300°; 4 — 240°. Условия испытания активности: температура 200°;  $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$ , скорость водорода  $V_{\text{H}_2}$  2,5 л/час.

Таким образом, выводы теории пересыщения не всегда оправдываются.

\* Данные будут опубликованы позже.

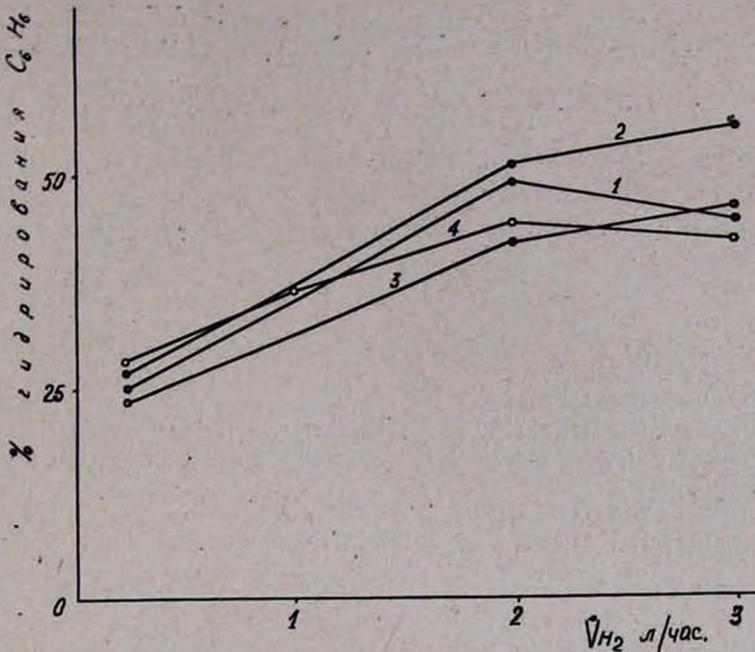


Рис. 4. Зависимость активности Ni/SiO<sub>2</sub> катализаторов от скорости струи водорода во время восстановления: 1— $T_{восст.}$  240°; 2— $T_{восст.}$  300°;  $T_{испыт.}$  184°; 3— $T_{восст.}$  300°; 4— $T_{восст.}$  240°;  $T_{испыт.}$  168°.

**Ni/SiO<sub>2</sub> ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԵՎ ԶՐԱՄՆԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Ա. Հ. ԱԼԶՈՒՋՅԱՆ Ե Մ. Ա. ՄԵԼՔՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նիկելի ֆոսֆատից ստացված Ni/SiO<sub>2</sub> կատալիզատորների ակտիվության կախումը կատալիզատորների պատրաստման ջերմաստիճանից և ջրածնի ծավալային արագությունից: Ակտիվությունը որոշվել է 168—200° ջերմաստիճանային միջակայքում, ըստ բենզոլի հիդրման տոկոսի: Ուսումնասիրվել են կատալիզատորների երկու սերիաներ, 240 և 300° վերականգնման ջերմաստիճաններում: Զրածնի ծավալային արագությունը փոխվել է 12 անգամ:

Կատալիզատորների պատրաստման ջերմաստիճանից ակտիվության կախմանը վերաբերող ստացված տվյալները փորձարկման որոշ ջերմաստիճաններում համընկնում են, այլ ջերմաստիճաններում չեն համընկնում Ռոզինսկու «հագեցման» տեսության հետ:

Այդպիսի օրինաչափություններ դիտվում են նաև կատալիզատորների պատրաստման ժամանակ ջրածնի տրման արագությունից ակտիվության կախումը դիտարկելիս: Փորձ է արված «հագեցման» տեսությունից եղած շեղումները կապել բենզոլով և ցիկլոհեքսանով Ni—կատալիզատորների թունավորման հետ:

THE CATALYTIC ACTIVITY OF  $\text{Ni/SiO}_2$  IN DEPENDENCE  
OF THE SPEED OF HYDRATION AND TEMPERATURE

A. H. ALCHUJIAN and M. A. MELKOUMOV

The catalytic activity of  $\text{Ni/SiO}_2$  has been studied at 240 and 300°C and during a 12 fold change of the speed of hydrogenation of benzene. The results are discussed in relation to the „Oversaturation“ theory of Rogutnsky.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 3 (1960).
2. А. А. Алчуджан, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 89, 101 (1961).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мелкумов, А. Ш. Григорян, Сб. научн. трудов хим. техн. фак-та ЕрПИ (в печати).
4. А. А. Алчуджан, Докт. дисс., (1951).
- Б. А. А. Алчуджан, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 377 (1959).

УДК 541.127+542.91+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В  
 МЕТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ  
 РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ  
 ТРИЭТАНОЛАМИНА

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. В. ЕГОЯН и Л. Б. КНЯЗЬЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 I 1973

Изучено влияние триэтанолamina на кинетику инициированной перекисью бензоила и динитрилом азонзоемальной кислоты полимеризации винилацетата в метанольных и водно-метанольных растворах при 40, 45, 50 и 55°C. Установлено, что во всех системах в присутствии воды скорость полимеризации увеличивается вследствие увеличения отношения констант скоростей роста и обрыва цепей  $K_p/K_{ор}^{1/2}$ . При этом увеличивается также средний молекулярный вес полимера.

По совокупности полученных данных предполагается возможность альтернативного или совместного комплексобразования с растущими макрорадикалами или изменения конформации последних в системах, содержащих воду и аминспирт.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что скорость инициированной перекисью бензоила полимеризации винилацетата в водно-метанольных растворах больше скорости полимеризации в метанольном растворе.

Целью настоящей работы является изучение влияния триэтанолamina (ТЭА) на кинетику полимеризации винилацетата в упомянутых средах при инициировании перекисью бензоила (ПБ) и динитрилом азонзоемальной кислоты (ДАК).

Методика эксперимента и обработка полученных данных аналогичны описанным ранее [1].

В первой серии опытов в качестве инициатора была использована ПБ. Установлено, что при 40° скорость инициирования  $W_{ин} = K_{ин} [ПБ]$  равна  $3,34 \cdot 10^{-9}$  М·сек<sup>-1</sup> в присутствии метанола и в смеси метанол—вода. Энергия активации оказалась равной 30,0 ккал/моль. Таким образом, вода не оказывает влияния на механизм и скорость распада ПБ в смеси винилацетат + метанол. В работе [2]\* для скорости инициирования полимеризации винилацетата в массе перекисью бензоила

\* Для определения скорости инициирования в настоящей работе, как и в работе [2], в качестве ингибитора применялся 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид.

в отсутствие метанола получено значение  $9,6 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$  при  $50^\circ$ , а в настоящей работе  $W_{\text{ин}}^{50^\circ} = 14,8 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Отсюда следует, что метанол влияет на скорость инициирования полимеризации винилацетата.

Изучение зависимости скорости полимеризации от концентрации ПБ показало, что  $W_{\text{пол.}} \sim [\text{ПБ}]^{1/2}$  в присутствии метанола и в смеси метанол+вода. Однако в присутствии воды энергия активации полимеризации почти на  $1,5 \text{ ккал/моль}$  меньше, чем в ее отсутствии. Кроме того, в присутствии воды скорость полимеризации винилацетата больше. В табл. 1 приведены значения  $K_p/K'_{\text{обр}}$  при различных температурах в присутствии метанола и в смеси метанол+вода.

Таблица 1

Зависимость  $K_p/K'_{\text{обр}}$  от температуры в присутствии и отсутствии воды

$K_p/K'_{\text{обр}}$	Температура, $^\circ\text{C}$			
	40	45	50	55
В смеси метанол + вода	0,30	0,445	0,516	0,76
В метаноле	0,21	0,300	0,420	0,61

Во второй серии опытов применялась иницирующая система ПБ+ТЭА. Оказалось, что

$$W_{\text{ин}} = (K_{\text{ин}} + K_1 [\text{ТЭА}]) [\text{ПБ}]. \quad (1)$$

При  $50^\circ$   $W_{\text{ин}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ . И в этом случае, вода не влияет на  $W_{\text{ин}}$ ; по данным работы [2] при иницировании полимеризации винилацетата в массе  $W_{\text{ин}}^{50^\circ} = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Энергия активации акта инициирования  $22,2 \text{ ккал/моль}$  в присутствии и отсутствии воды. Для эффективной энергии активации полимеризации получены следующие данные:  $E_{\text{пол.}} = 18,3$  и  $E_p - 1/2 E_{\text{обр}} = 18,3 - 1/2 \cdot 22,2 = 7,2 \text{ ккал/моль}$  в присутствии метанола,  $E_{\text{пол.}} = 16,9$  и  $E_p - 1/2 \cdot E_{\text{обр}} = 16,9 - 1/2 \cdot 22,2 = 5,8 \text{ ккал/моль}$  в смеси метанол+вода.

На рис. 1 изображена зависимость скорости полимеризации винилацетата от концентрации ТЭА. Установлено, что в присутствии метанола и в смеси метанол+вода скорость полимеризации выражается уравнением

$$W_{\text{пол.}} = K [A]_0^{\sim 0,7} [\text{ПБ}]_0^{\sim 1/2} [M]^a, \quad (2)$$

где  $a \geq 1$ .

Аналогичное выражение было получено в работе [2], в которой изучалась полимеризация винилацетата в массе.

\* Для скорости иницирования в работе [2] приведено  $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ , тоже самое для  $W_{\text{ин}}$  системой ПБ+ТЭА. Следует  $5,8 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

По литературным данным [3], в случае фотополимеризации винилацетата обратная величина средней степени полимеризации не зависит от отношения  $W_{пол}/[M]^2$ ; однако при ведении полимеризации в присутствии метанола и в смеси метанол+вода между упомянутыми величинами имеется линейная связь (рис. 2). Рассчитанные на основании приведенных 2 прямых отношения  $K_p/K_{обр}^{1/2}$  показывают, что в присутствии воды значения этого отношения больше почти в 1,3 раза. Коэффициент передачи цепи при 50° через ТЭА равен 0,021 и не зависит от наличия воды в системе (рис. 3).

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации винилацетата от логарифма концентрации триэтанолamina при  $[BA] = 6,4$ ;  $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $t = 50^\circ$ : 1 — в метаноле, 2 — в водно-метанольном растворе.  $[CH_3OH] = 6,55$ ;  $[H_2O] = 7,19$  моль/л.

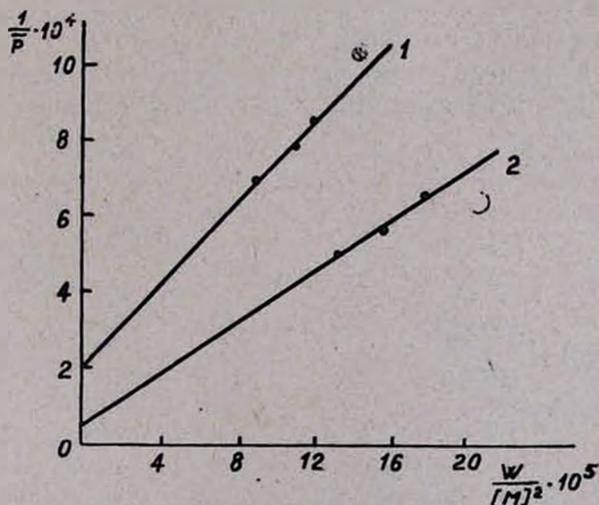
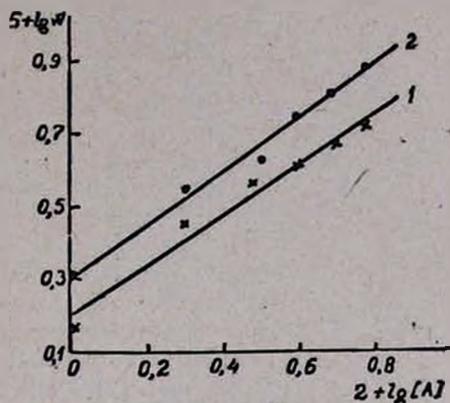


Рис. 2. Зависимость обратной величины средней степени полимеризации винилацетата от отношения  $W_{пол}/[M]^2$  при 50°: 1 — в метаноле; 2 — в водно-метанольном растворе.  $[CH_3OH] = 6,55$ ;  $[H_2O] = 7,19$  моль/л.

В третьей серии опытов изучалась полимеризация винилацетата, инициированная ДАК. И в этом случае вода не действует на  $W_{ин}$ . Несмотря на то, что суммарная скорость полимеризации в присутствии мета-

нола ( $W_{\text{пол}}^{50^\circ} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) и в смеси метанол + вода ( $W_{\text{пол}}^{50^\circ} = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) почти равны, тем не менее, порядок по мономеру по предварительным данным выше в отсутствии воды.

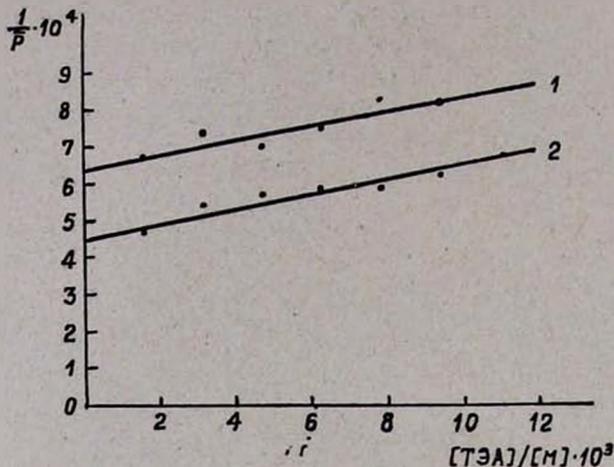
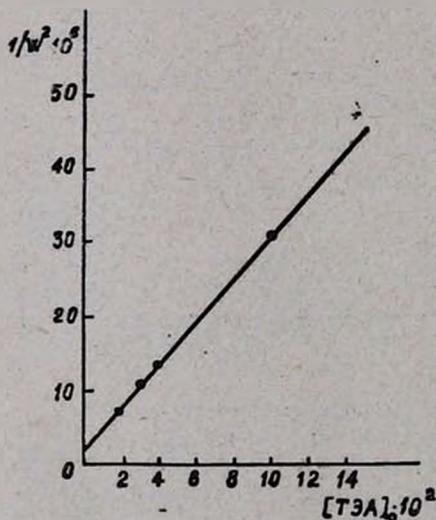


Рис. 3. Зависимость обратной величины средней степени полимеризации винилацетата от отношения  $[\text{TЭА}]/[\text{М}]$ ; 1 — в метаноле; 2 — в водно-метанольном растворе.  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6,55$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 7,19$  моль/л.

Действие ТЭА на скорость инициированной ДАК полимеризации винилацетата оказалось сложным. Методом ингибирования установлено, что ТЭА не влияет на скорость инициирования и  $W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ДАК}]$  и  $E_{\text{ин}} = 29$  ккал/моль независимо от наличия воды в системе. Из рис. 4



следует, что при применении ДАК в качестве инициатора скорость полимеризации уменьшается с увеличением концентрации ТЭА по закону

$$W_{\text{пол}}^2 \sim \frac{1}{a + [\text{A}]_0}$$

Рис. 4. Зависимость обратного значения скорости полимеризации винилацетата от начальной концентрации триэтилоламина при  $[\text{ВА}] = 6,4$ ,  $[\text{ДАК}] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $50^\circ$ .

Аналогичное действие ТЭА установлено при полимеризации винилацетата в массе [4]. Зависимость скорости полимеризации от концен-

трации мономера сложна и ныне подробно изучается. Из данных табл. 2 следует, что независимо от природы инициатора вода влияет на величину отношения  $K_p/K'_{обp}$ .

Таблица 2

Зависимость значения  $K_p/K'_{обp}$  от состава полимеризационной смеси и от способа расчета

$K_p/K'_{обp}$	С о с т а в			
	ВА+ДАК+ +СН <sub>3</sub> ОН	ВА+ДАК+ +СН <sub>3</sub> ОН+Н <sub>2</sub> О	ВА+ДАК+ +ТЭА+СН <sub>3</sub> ОН	ВА+ДАК+ +ТЭА+ +СН <sub>3</sub> ОН+ +Н <sub>2</sub> О
$K_p/K'_{обp} = \frac{\sqrt{2} W_{пол}}{\sqrt{W_{ин}} [M]^2}$	0,243	0,503	0,176	0,377
Из зависимости $\frac{1}{P} = f\left(\frac{W_{пол}}{[M]^2}\right)$	0,226	0,350	0,200	0,230

В присутствии воды средние степени полимеризации винилацетата также увеличиваются (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость средневязкостного мол. веса поливинилацетата  $M_v \cdot 10^{-5}$  от состава полимеризационной смеси и концентрации мономера

[M] моль/л	ВА + ПБ + ТЭА		ВА + ДАК		ВА + ДАК + ТЭА	
	СН <sub>3</sub> ОН	СН <sub>3</sub> ОН+Н <sub>2</sub> О	СН <sub>3</sub> ОН	СН <sub>3</sub> ОН+Н <sub>2</sub> О	СН <sub>3</sub> ОН	СН <sub>3</sub> ОН+Н <sub>2</sub> О
6,7	—	—	2,170	3,420	2,110	2,510
6,4	1,234	1,711	2,125	3,322	2,040	2,480
6,0	1,092	1,530	1,870	2,950	1,635	2,242
5,5	0,996	1,305	1,745	2,494	—	—

Все эти данные указывают на правдоподобность предположения, выдвинутого ранее [1,2 и 4], о том, что аминоспирт, метанол и вода могут образовать комплекс с растущими цепями. Кроме того, вода, будучи осадителем для поливинилацетата, в принципе в состоянии менять конформации макромолекул, а также макрорадикалов и таким путем повлиять на кинетику и механизм формирования поливинилацетатных макромолекул.

ՄԵԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԵՎ ՋՐԱ-ՄԵԹԱՆՈԼԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑԹՆԵՐՈՒՄ  
ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄՔ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ  
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ր. Վ. ԵՂՈՅԱՆ և Լ. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տրիէթանոլամինի բացակայությամբ և ներկայությամբ, մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում բենզոլիլի գերօքսիդով և ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված վինիլացետատի ազդեկության պոլիմերացման կինետիկան:

Պարզված է, որ ջուրը բոլոր համակարգերում, ինչպես նաև տրիէթանոլամինը պոլիմերումը ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցելիս, չեն ազդում հարուցման արագության վրա, մինչդեռ ջրի առկայությունը հանգեցնում է  $K_p/K_t^{1/2}$  հարաբերության, պոլիմերացման արագության և ստացված պոլիվինիլացետատի միջին-մածուցիկային մոլեկուլային կշիռների մեծանալուն:

Դիտված փաստերը բացատրվում են կոմպլեքսագոյացմամբ և կամ ջրի ներկայությամբ պոլիվինիլացետատի աճող մակրոռադիկալների կոնֆորմացիայի փոփոխվելով:

KINETICS OF VINYLACETATE POLYMERIZATION IN  
METHANOL AND METHANOL-WATER HOMOGENEOUS  
SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF TRIETHANOLAMINE

N. M. BEYLERIAN, R. V. EGHOYAN and L. B. KNIASIAN

The free-radical polymerization of vinylacetate in methanol and methanol-water homogeneous solutions has been studied in the presence and absence of triethanolamine. The polymerization is initiated by benzoylperoxide and *bis*-isobutyronitrile.

Water has no effect on initiation rate, but in its presence the ratio  $K_p/K_t^{1/2}$ , the over-all rate and the mean degree of polymerization are greater.

The experimental data are reviewed on the assumption that between macroradicals and water molecules complex is formed, which takes part in the elementary steps of chain growth and termination. An alternative explanation also has been given, that water may act on macroradicals conformation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. В. Егоян, Г. М. Мармарян, Арм. хим. ж., 26, 422 (1973).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568, (1972).
3. Э. А. Симицына, Х. С. Багдасарян, ЖФХ, 34, 1110 (1960).
4. Н. М. Бейлерян, А. К. Авакян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 26, 619 (1973).

УДК 541.124+547.556.7+547.565.2

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ  
 С ГИДРОКИНОНОМ

А. А. МАТНИШЯН и Г. А. КАЗАРЯН

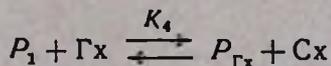
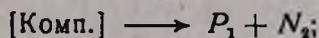
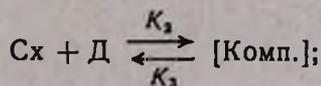
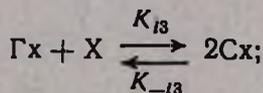
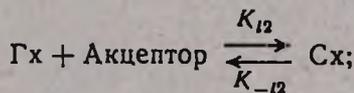
Государственный научно-исследовательский институт полимерных  
 клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна (Кировская)

Поступило 31 VIII 1972

Изучена кинетика гидрохинона с диазотированной сульфаниловой кислотой. Показано, что более активной нуклеофильной частицей, реагирующей с катионом диазония, является семихиноновый радикал, а не гидрохинон.

Рис. 3, библи. ссылок 3.

Ранее [1], на примере взаимодействия *p*-бензохинона (X) с диазотированной сульфаниловой кислотой (Д) было показано, что реакция происходит, если имеется возможность образования семихинонного радикала; аналогичный механизм был предложен для объяснения некоторых закономерностей взаимодействия гидрохинона (Гх) с диазосоединениями [2]. Исходя из кинетической схемы (а) реакции, были найдены зависимости скорости реакции и количества выделившегося азота от времени (ур. I и II) [3].



$$W = K_2 (\beta K)^{\frac{1}{2}} [\text{Гх}] [\text{Д}] + K_2 \frac{K_3 [\text{Д}]}{K_4 [\text{Гх}] + K_5 [\text{Д}]} (\beta K)^{\frac{1}{2}} [\text{Гх}] [\text{Д}], \quad (\text{I})$$

$$[\text{N}_2] = [\text{D}_0] \frac{\left( [\text{X}_0] + \frac{K_6}{K_4} [\text{D}_0] \right) \left( 1 - e^{-K_2 (\beta K)^{\frac{1}{2}} ([\text{X}]_0 - [\text{D}]_0) \cdot t} \right)}{\left[ [\text{X}_0] + \frac{K_3}{K_4} [\text{D}_0] \left[ 1 - \left( 1 - \frac{K_4}{K_5} \right) e^{-K_2 (\beta K)^{\frac{1}{2}} ([\text{X}]_0 - [\text{D}]_0) \cdot t} \right] \right]}, \quad (\text{II})$$

где  $[Гх]$ ,  $[Х]$  и  $[Д]$ —концентрации гидрохинона, хинона и диазосоединения соответственно;  $Сх$ —семихинон;  $P_1$ —продукт реакции.

Этот механизм объясняет многие закономерности реакции, а рассчитанные из уравнения II точки кинетической кривой (рис. 2 кр. 1) ложатся близко к экспериментальной (рис. 2, кр. 2), полученной при взаимодействии гидрохинона с диазотированной сульфаниловой кислотой.

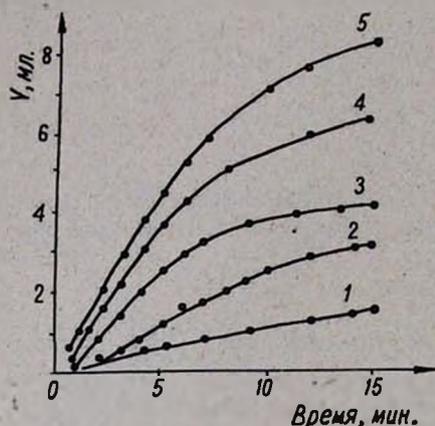
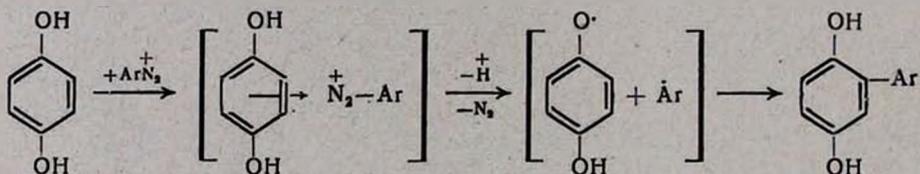
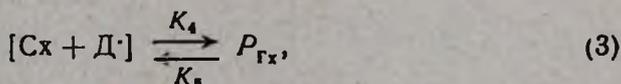
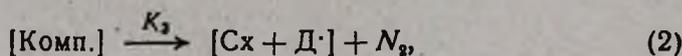
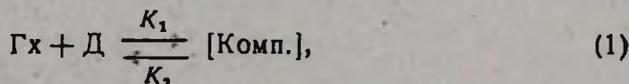


Рис. 1. Кинетические кривые выделения азота при взаимодействии гидрохинона с диазосоединением при концентрациях гидрохинона:  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л и диазосоединения: 1— $10^{-3}$ ; 2— $3 \cdot 10^{-3}$ ; 3— $4.5 \cdot 10^{-3}$ ; 4— $6 \cdot 10^{-3}$ ; 5— $9 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

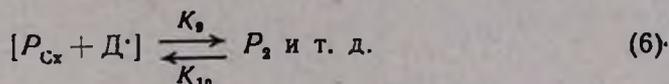
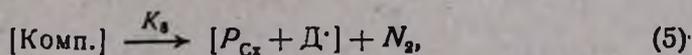
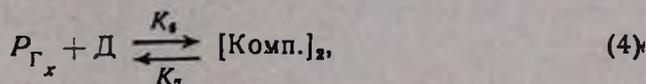
Однако нельзя не учитывать возможность образования комплекса гидрохинона с диазосоединением и возможность переноса электрона на диазокатион непосредственно от гидрохинона, являющегося сильным восстановителем. В этом случае механизм реакции схематически можно представить следующим образом:



Отсюда кинетическая схема (б) реакции будет иметь следующий вид:



В дальнейшем образовавшийся продукт ( $P_{Гх}$ ) может реагировать с избытком диазосоединения с образованием полизамещенных соединений гидрохинона.



Однако для простоты ограничимся реакциями 1—3; тогда система дифференциальных уравнений запишется так:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = K_3[\text{Комп.}], \quad (III)$$

$$\frac{d[\text{Комп.}]}{dt} = K_1[\Gamma_x][D] - K_2[\text{Комп.}] - K_3[\text{Комп.}], \quad (IV)$$

Легко заметить, что

$$[\Gamma_x]_0 - [\Gamma_x] = [N_2]; \quad [D]_0 - [D] = [N_2]. \quad (V)$$

При условии квазистационарности

$$\frac{d[\text{Комп.}]}{dt} = 0; \quad \text{тогда } [\text{Комп.}] = \frac{K_1}{K_2 + K_3} [\Gamma_x][D],$$

$$W = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{K_1 \cdot K_3}{K_2 + K_3} [\Gamma_x][D], \quad (VI)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{K_1 K_3}{K_2 + K_3} ([\Gamma_x]_0 - [N_2]) ([D]_0 - [N_2]). \quad (VII)$$

При решении уравнения VII получаем

$$[N_2] = \frac{A}{B} \frac{1}{\sqrt{([\Gamma_x]_0 + [D]_0)^2 - 4[\Gamma_x]_0[D]_0 + [\Gamma_x]_0 + [D]_0}}, \quad (VIII)$$

где

$$A = 2[\Gamma_x]_0 \cdot [D]_0 \left( e^{\frac{K_1 K_3}{K_2 + K_3} \sqrt{([\Gamma_x]_0 + [D]_0)^2 - 4[\Gamma_x]_0[D]_0} \cdot t} - 1 \right)$$

$$B = -([\Gamma_x]_0 + [D]_0) + \sqrt{([\Gamma_x]_0 + [D]_0)^2 - 4[\Gamma_x]_0[D]_0} +$$

$$+ e^{\frac{K_1 K_3}{K_2 + K_3} \sqrt{([\Gamma_x]_0 + [D]_0)^2 - 4[\Gamma_x]_0[D]_0} \cdot t}$$

Из экспериментальных данных (рис. 1 и 3) можно вычислить соотношение констант  $\frac{K_1 K_3}{K_2 + K_3} = 0,2 \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$

Теперь, пользуясь уравнением VIII, можно рассчитать кинетические кривые при полученных значениях констант.

Из данных рис. 2 кр. 3 следует, что в экспериментальных условиях доля реакции, проходящей по схеме (б), незначительна. Следовательно,

исходя из проведенных расчетов можно утверждать, что арилирование гидрохинона, в основном, идет в присутствии семихинонного радикала по схеме (а).

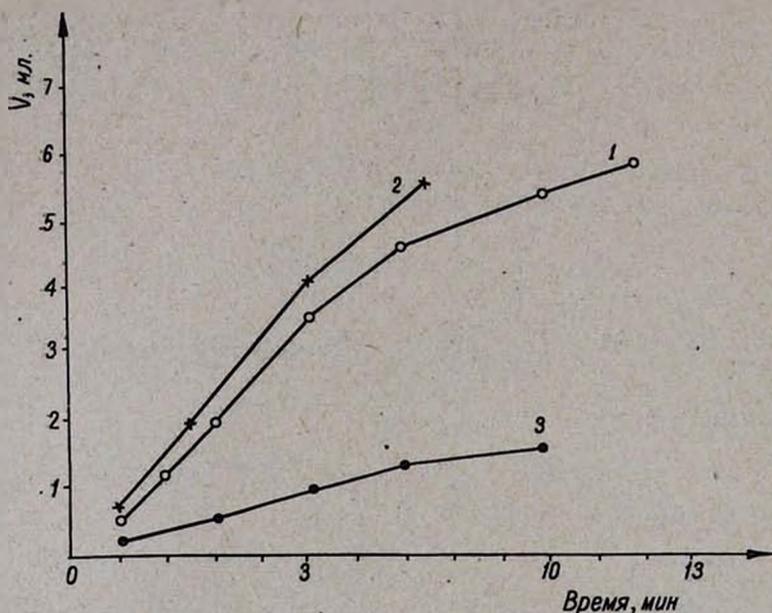


Рис. 2. Кинетические кривые выделения азота: 1 — рассчитанная по схеме (а); 2 — экспериментальная; 3 — рассчитанная по схеме (б),

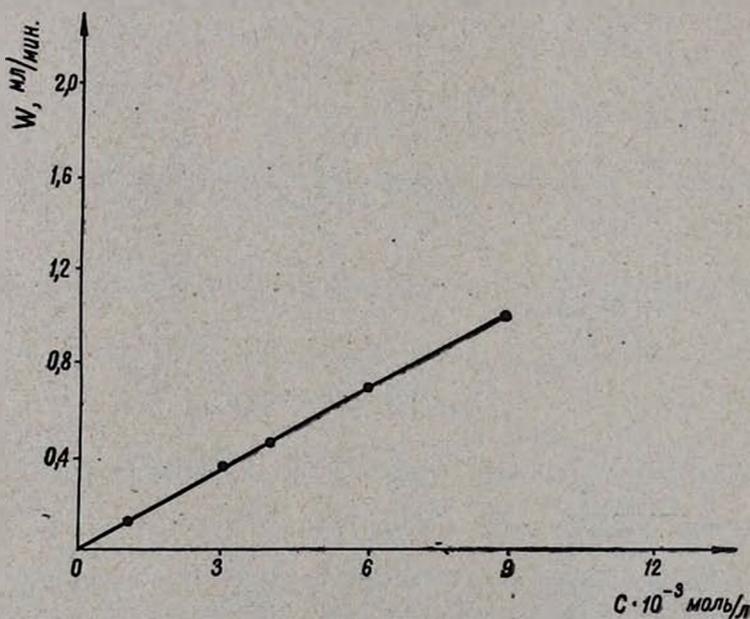


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от концентрации диазосоединения; концентрация гидрохинона  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

## Экспериментальная часть

Очистку исходных продуктов и диазотирование сульфаниловой кислоты проводили по описанной методике [2]. Все растворы готовили в обескислороженной дистиллированной воде. Реакцию гидрохинона с диазотированной сульфаниловой кислотой проводили в ацетатном буфере (рН 4,55). До начала реакции все растворы дополнительно продували аргоном 45 мин. Объем реакционной смеси 50 мл, температура 22°. Скорость реакции измеряли по выделению азота. Кинетические кривые (рис. 2), полученные по методике [3], при более тщательном удалении кислорода показывают хорошую воспроизводимость результатов.

ՀԻԴՐՈՔԻՆՈՆԻ ՀԵՏ ԴԻԱԶՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ  
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Գ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիազոտացված սուլֆանիլային թթվի և հիդրոքինոնի ռեակցիայի կինետիկան:

Տեսական հաշվարկի և փորձնական տվյալների համադրումով ցույց է տրված, որ այն դեպքերում, երբ չի անտեսվում հիդրոքինոնից սեմիքինոնի անցման հնարավորությունը, ռեակցիան ընթանում է ոչ անմիջապես հիդրոքինոնի մասնակցությամբ, այլ վերջինիս սեմիքինոնի վերածվելու և նրանից էլեկտրոնի անցումով դիազոմիացությամբ:

ON INTERACTION MECHANISM OF DIAZO  
COMPOUNDS WITH HYDROQUINONE

A. A. MATNISHIAN and G. A. KAZARIAN

The reaction of hydroquinone with diazotized sulphonylic acid was studied. It has been shown by kinetic methods that electron transfer to diazocation occurs not from hydroquinone but from semiquinone ion radical. This proves the more nucleophilic character of semiquinone as compared with that of hydroquinone.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Матнишян, А. А. Белкин, Х. Л. Брикентштейн, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 13А, 1009 (1971).
2. А. А. Матнишян, Э. В. Прут, Г. В. Фомин, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, ЖФХ, 45, 1308 (1971).
3. Б. И. Лиогонький, Б. И. Прут, А. А. Матнишян, А. А. Берлин, Кин. и кат., 16, 66 (1972).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+546.683

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
 ТАЛЛИЯ АКРИФЛАВИНОМ

В. М. ТАРАЯН, Л. А. ГРИГОРЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 27 II 1973

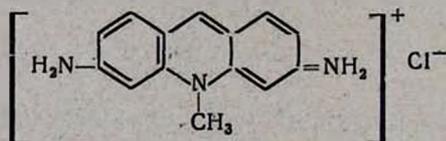
Исследована возможность применения акрифлавина для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств таллия (III).

Установлены условия, при которых наблюдается максимальная интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов исследуемого соединения: длина волны флуоресцентного излучения (490 нм), кислотность водной фазы (рН 1,2—2,5), концентрация реагента красителя ( $>7 \cdot 10^{-5}$  М), число экстракции (однократная), интервал концентрации таллия (III), при котором наблюдается прямолинейное изменение яркости флуоресценции экстрактов (0,025—5,0 мкг Тl в 10 мл водного раствора).

Разработан простой, высокочувствительный и избирательный метод экстракционно-флуориметрического определения таллия (III).

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности экстракционно-флуориметрического определения таллия (III) красителем акридинового ряда—акрифлавином (АФ):



Измерялась яркость флуоресценции дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата хлороталлат-иона с катионом АФ. Возможность использования АФ для экстракционно-абсорбциометрического определения таллия (III) описана ранее [1].

Исходный раствор таллия готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия (I) в воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом [2,3]. Рабочие растворы таллия заданной концентрации получали разбавлением исходного раствора после предварительного окисления Тl (I) до Тl (III) хлорной водой [4]. Рабочий раствор АФ готовили растворением соответствующей навески в воде.

Для подбора скрещенных светофильтров сняты спектры поглощения и флуоресценции дихлорэтановых экстрактов исследуемого тройного соединения (рис. 1).

Спектр флуоресценции был снят на монохроматоре СФ-4 с фотоумножителем ФЭУ-38 с введением соответствующих поправок. Флуоресценция возбуждалась ртутно-кварцевой лампой ПРК-4. Спектр поглощения был снят на спектрофотометре СФ-4А.

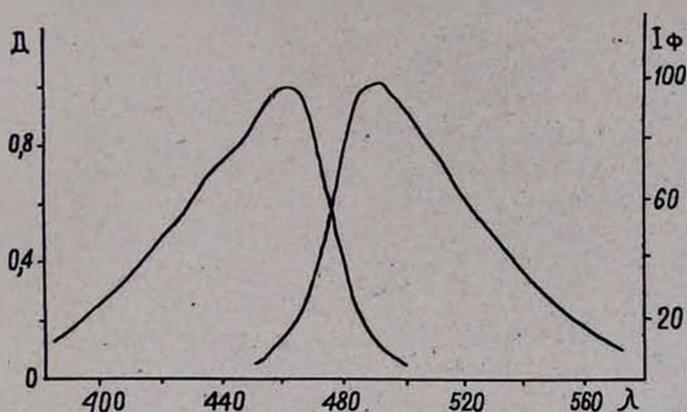


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АФ.

Максимальное светопоглощение наблюдается в области 460 нм, а максимум флуоресцентного испускания при 490 нм. Яркость флуоресценции измерялась на флуориметре, смонтированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1, с фотоумножителем ФЭУ-38. Возбуждение флуоресценции осуществлялось лампой накаливания (8 в, 25 вт). Первичным светофильтром служили образцовые цветные стекла СЗС—22+СС—4, вторичным светофильтром—стекло ЖС-18, обеспечивавшие максимальную яркость свечения и сигнал, прямо пропорциональный концентрации таллия (III). Для определения оптимальных условий экстракции и последующего флуориметрирования были исследованы зависимости яркости флуоресценции экстрактов от рН водной фазы и концентрации реагента красителя.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов ионного ассоциата хлороталлат-ионов с АФ от рН водной фазы (по HCl).

Согласно данным рисунка, в интервале рН 1,2—2,5 экстракт исследуемого трехкомпонентного соединения обладает постоянной яркостью свечения в течение 5 час. Во всех последующих сериях опытов рН водной фазы поддерживали постоянным, равным 1,5. В сравнительно более кислой среде (рН 1,0), при которой заметно возрастает сигнал «холостых» опытов, исследование системы нецелесообразно вследствие расхождения в результатах измерений.

Результаты изучения влияния концентрации АФ в водной фазе на яркость свечения дихлорэтановых экстрактов приведены на рис. 3 и показывают, что постоянная яркость свечения наблюдается при концентрации АФ  $> 7 \cdot 10^{-5}$  М. Достаточно высокое значение коэффициента распре-

деления образующегося трехкомпонентного соединения\* между водной и органической фазами позволяет увеличить чувствительность определения сокращением объема экстрагента.

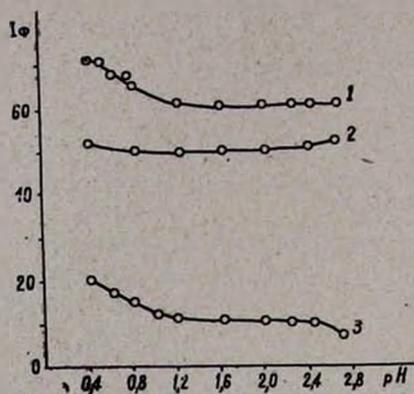


Рис. 2. Влияние кислотности водной фазы на интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АФ.  $[Tl(III)] = 1,4 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л;  $[АФ] = 9 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 1 — Хлороталлат АФ + раствор сравнения; 2 — раствор сравнения; 3 — хлороталлат АФ.

Изучение зависимости яркости флуоресценции экстрактов соединения хлороталлат-ионов с АФ от концентрации таллия (III) в условиях оптимальной кислотности водной фазы показали, что в 6 мл экстракта можно определять до 5,0 мкг Тl.

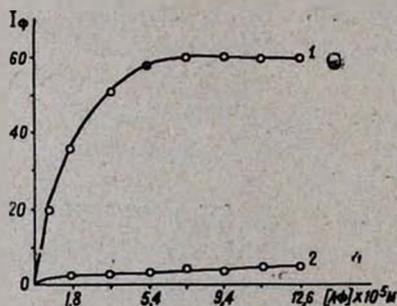


Рис. 3. Влияние концентрации АФ на интенсивность флуоресценции экстракта хлороталлата АФ; pH 1,5.

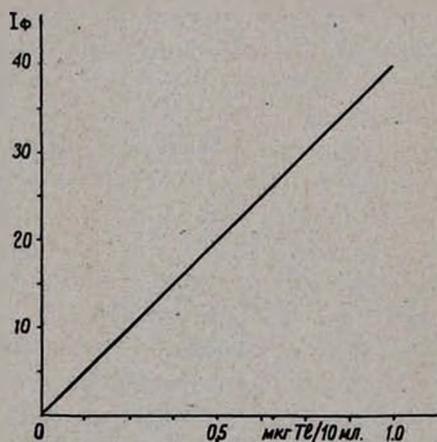


Рис. 4. Калибровочный график определения таллия  $[АФ] = 9 \cdot 10^{-5}$  моль/л; pH 1,5.

Чувствительность метода была оценена по удвоенному значению средней квадратичной ошибки десяти параллельных, не содержащих тал-

\* Установлено методом рекстракция по И. А. Блюму [5].

лий «холостых» экстрактов, что в соответствии с данными рис. 4 составляет 0,025 мкг Тl/ в 10 мл водной фазы.

Сравнение этого результата с полученным при применении акридинового оранжевого (0,012 мкг Тl в 10 мл водной фазы) [6] показывает, что метод с применением АФ по чувствительности несколько уступает методу с акридиновым оранжевым.

Было исследовано влияние некоторых посторонних и сопутствующих таллию элементов на яркость свечения экстрактов соединения АФ с хлороталлат-ионами. Полученные при этом результаты приведены в таблице. Сопоставление последних с аналогичными данными, полученными ранее в случае применения акридинового оранжевого, указывает на некоторую разницу в избирательности.

Таблица

Влияние посторонних и сопутствующих таллию ионов на интенсивность флуоресценции ( $I_{\Phi}$ ) хлороталлата АФ.  $[Tl(III)] = 1,4 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л;  
 $[АФ] = 7 \cdot 10^{-5}$  М; рН 1,5–1,7.

Ион металла	[Me]/[Te]	Отклонение $I_{\Phi}$ , %	Ион металла	[Me]/[Tl]	Отклонение $I_{\Phi}$ , %
Fe(III)	2000	+60,0	Co(II)	150000	0
Fe(II)	10	+ 9,0	Ni(II)	150000	0
Al(III)	3000	-20,7	Cd(II)	150000	0
Al(III)	1500	-16,5	Zn(II)	5000	- 1,6
Al(II)	100	- 5,0	Cu(II)	1	+18,5
Ga(III)	500	+18,7	Hg(II)	1,5	+10,0
Ga(II)	200	+ 8,5	Hg(II)	1	+40,0
Ga(II)	100	+ 6,0	Au(III)	1	+60,0
			Sb(V)	4	+95,0

В отличие от метода с акридиновым оранжевым, при применении АФ заметно возрастает мешающее влияние меди и железа (III). Как и можно было ожидать, Sb(V), Hg(II) и Au(III) мешают определению и в случае применения АФ. Мешающее влияние этих элементов устраняется предварительной избирательной экстракцией таллия бутилацетатом из 3N солянокислой среды.

Таким образом, разработана методика экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств таллия с применением основного красителя АФ. Метод прост и обладает достаточно высокой чувствительностью и избирательностью.

*Ход анализа.* К 5 мл раствора, содержащего 0,1—5 мкг Тl, добавляется 1 мл 0,025%-ного раствора АФ. Объем доводится до 10 мл раствором HCl с учетом получить конечный раствор с рН 1,5. Добавляется 6 мл дихлорэтана, экстрагируется образующийся в водной фазе хлороталлат АФ в течение 1 мин. После разделения фаз измеряется яркость

флуоресценции обезвоженного сульфатом натрия экстракта. Содержание Tl определяется методом добавок.

**ՔԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖԼՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ  
ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԸ**

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ջ. Վ. ՍԱՐԿՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թալիումի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշման հնարավորությունը ալկրիֆլավինի կիրառմամբ:

Հաստատված են այն պայմանները, որոնց դեպքում հետազոտվող միացության դիֆլորէթանային էքստրակտները ցուցաբերում են առավելագույն ֆլուորեսցենցիա, ֆլուորեսցենտային ճառագայթման ալիքի երկարությունը (490 նմ), ջրային ֆազի թթվությունը (рН 1,2—2,5), ներկանյութի կոնցենտրացիան ( $7 \cdot 10^{-5}$  Մ), էքստրագման թիվը (միանվագ), թալիումի (III) կոնցենտրացիայի այն միջակայքը, որտեղ դիտվում է էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության ուղղագիծ փոփոխություն (0,025—5,0 մկգ Tl 10 մլ ջրային լուծույթում):

Մշակված է կատարմամբ պարզ ու բարձր զգայունություն և ընտրողականության ունեցող թալիումի (III) էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշման մեթոդ:

**THE EXTRACTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION  
OF TALLIUM WITH AKRIFLAVIN**

V. M. TARAYAN, L. A. GRIGORIAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISSIAN

The possibility to use akriflavine for extraction-fluorimetric determination of microgram quantities of tallium(III) has been shown. The maximum intensity is obtained at a wavelength of fluorescence (490 nm), the acidity of aqueous phase being pH 1,2—2,5 and the concentration of dye  $\geq 7 \cdot 10^{-5}$  M. The rectilinear change of fluorescence brightnesses of extracts is observed within 0,025—5,0  $\mu$ kg Tl in 10 ml aqueous solution.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 819 (1972).
2. J. M. Kolthoff, Rec. trav. chim., 41, 189 (1922).
3. H. Marshall, J. Chem. Soc. Industr., 19, 994 (1900).
4. Г. Г. Шемелева, В. Н. Петрашень, Тр. Новочеркасск. политех. ин-та 41, 35 (1956).
5. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. Наука, М., 1970, стр. 34.
6. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.878+547.333+539.125.4+555.33

КОРРЕЛЯЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВТОРИЧНЫХ  
ЕНАМИНОВ С ХИМСДВИГОМ  $\beta$ -ПРОТОНА  
В СПЕКТРАХ ПМР

С. Г. АГБАЛЯН, А. И. РЕЗВУХИН, Г. В. ГРИГОРЯН и А. А. СТЕПАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)  
Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 27 VI 1973

Изучена реакция алкилирования некоторых вторичных енаминов электрофильными олефинами. Показано, что реакционная способность енаминов в рассмотренных реакциях коррелирует с химсдвигом  $\beta$ -винильного протона в спектрах ПМР.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Согласно данным работ [1—4], реакционная способность третичных циклических енаминов коррелирует с величиной химсдвига  $\beta$ -винильного протона в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР).

Ранее было показано, что N-замещенные  $\beta$ -аминокротоновые эфиры проявляют существенные различия в реакционной способности при взаимодействии с электрофильными олефинами, акрилонитрилом и метил-акрилатом [5].

Мы попытались использовать метод ПМР для качественной оценки реакционной способности вторичных енаминов различного строения: аминокротоновых эфиров, аминокротоновых ацетилацетона, а также производных индола.

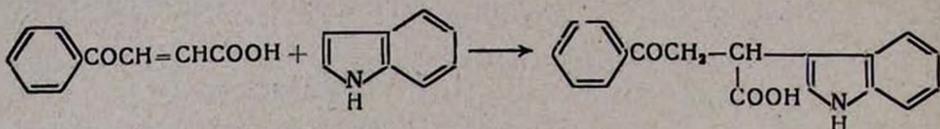
Согласно данным наших измерений, имеется определенная зависимость химсдвига  $\beta$ -винильного протона от наличия электронодонорных групп во втором и пятом положениях индольного ядра. Как и ожидалось, введение 2-метильной группы (IX) существенно изменяет величину химсдвига  $\beta$ -винильного протона, смещая его сигнал в сильное поле по сравнению с индолом XII. Метоксигруппа в положении 5 лишь слегка влияет на величину химсдвига VII, как и электронодонорные группы в положениях 1 в VIII, XI.

Напротив, 1-фенильная группа смещает сигнал винильного протона в слабое поле X.

Для сопоставления реакционной способности производных индола нужно было подобрать олефин, в котором двойная связь была бы акти-

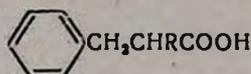
вирована в большей степени, чем в акрилонитриле, метилакрилате и в подобных электрофильных олефинах.

Нами было установлено, что реакция нуклеофильного присоединения индола и некоторых его производных по двойной связи бензоилакриловой кислоты идет с удовлетворительными выходами в отсутствие катализаторов и может быть использована для сравнения реакционной способности производных индола.



Судя по времени, требуемого для завершения реакции, и выходам полученных  $\alpha$ -индолил- $\beta$ -бензоилпропионовой кислоты и ее производных, индолы по реакционной способности располагаются в ряд, согласующийся с данными о величинах химсдвигов  $\beta$ -винильного протона (табл. 1).

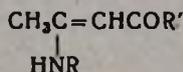
Таблица 1



R	Время, часы	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %					
					найдено			вычислено		
					С	Н	N	С	Н	N
1,2-Диметил-5-метоксииндолил-3	0,25	79,6	110	$C_{21}H_{21}NO_4$	71,45	6,23	4,19	71,77	6,02	3,98
2-Метилиндолил-3	0,25	55,3	145—147	$C_{19}H_{17}NO_3$	74,48	5,70	4,70	74,24	5,56	4,55
1-( $\beta$ -Цианэтил)индолил-3	6	42,0	170	$C_{21}H_{16}N_2O_3$	73,11	5,51	7,80	72,83	5,20	8,09
Индолил-3	6	41,0	146	$C_{18}H_{15}NO_3$	74,00	5,20	4,55	73,70	5,15	4,77

Ранее при длительном кипячении аминокротонового эфира и N-фениламинокротонового эфира с акрилонитрилом нам не удалось осуществить их цианэтирование. В тех же условиях N-метил- и N-бензиламинокротоновые эфиры цианэтировались по  $\beta$ -углероду. Это было объяснено влиянием заместителей у азота, т. е. их способностью изменять нуклеофильность  $\beta$ -углерода енамина (при постоянном заместителе у  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродах) [5].

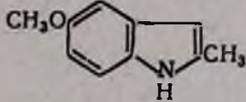
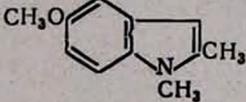
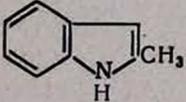
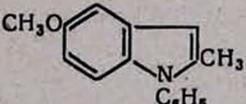
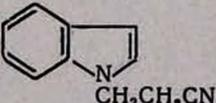
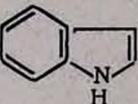
Рассмотрение данных ПМР, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что на величину химсдвига винильного протона в системе



влияет, как и следовало ожидать, природа заместителя у азота и  $\beta$ -акцепторной группы ( $R'$ ). Так, наибольшее смещение в сильное поле испы-

тывает сигнал винильного протона в соединении I. Сигнал винильного протона всех N-замещенных аминокроновых эфиров I—III смещен в более сильное поле по сравнению с аналогичным сигналом аминопроизводных ацетилацетона IV—VI. Это закономерно, поскольку  $\text{COCH}_3$ -группа как более сильный акцептор, по сравнению с  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -группой, смещает сигнал  $\beta$ -протона в слабое поле.

Таблица 2  
 Химсдвиги винильного протона в енаминах

№ соединения	Е н а м и н	Химсдвиг $\beta$ -H относительно TMS, $\tau$
I	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	259,7
II	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	268,4
III	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	274,7
IV	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CHCOCH}_3$	290,9
V	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOCH}_3$	293,4
VI	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{CHCOCH}_3$	302,4
VII		357,8
VIII		358,5
IX		363,6
X		370,5
XI		382,0
XII		382,4

Для подтверждения данных, полученных методом ПМР, мы вновь провели цианэтилирование ряда енаминов. Цианэтилированию подверглись енамины I и II, а III и VI в реакцию с акрилонитрилом не вступили. Для установления сравнительной реакционной способности I и II было

осуществлено их совместное цианэтилирование; судя по выходам, енамин I, сравнительно с енамином II, несколько более реакционноспособен.

Поскольку внутри каждой группы енаминов наибольшей реакционной способности отвечают соединения, химсдвиг  $\beta$ -винильного протона которых находится в более сильном поле (I, II и VIII, IX), можно заключить, что имеется корреляция реакционной способности вторичных енаминов в реакциях алкилирования электрофильными олефинами с химсдвигом  $\beta$ -винильного протона в ПМР спектрах.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР исходных енаминов (2—5%-ные растворы в  $\text{CCl}_4$ , VIII, IX в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$ ) записывали на спектрометре А-56/60А фирмы «Varian» при  $42^\circ$ . В качестве внутреннего стандарта применялся гексаметилдисилоксан (ГМС), химсдвиг которого в шкале  $\delta$  принят за 0,04 м. д. Для сравнения реакционной способности различных енаминов по химсдвигам  $\beta$ -винильного протона с литературными данными химсдвиги приведены в герцах (рабочая частота спектрометра 60 мгц). Точность измерения химсдвигов  $\pm 0,2$  гц.

*Взаимодействие индола и его производных с  $\beta$ -бензоилакриловой кислотой.* На водяной бане кипятили 0,01 моля индола или его производного с 1,76 г (0,01 моля) бензоилакриловой кислоты в 10 мл сухого бензола. Реакция с VIII и IX завершалась при кипячении в течение 10 мин., а XI и XII нагревали в течение 6 час. Выпавший осадок промывали бензолом, высушивали, затем растворяли в 5%-ном растворе едкого натра, отфильтровывали от примесей, подкисляли соляной кислотой. Образовавшийся осадок  $\alpha$ -индолил- $\beta$ -бензоилпропионовой кислоты и ее производных высушивали на воздухе.

При кипячении XI и XII с бензоилакриловой кислотой в течение 12 час. выходы возрастают до 57,6 и 67,9% соответственно.

*Цианэтилирование.* 0,1 моля соответствующего енамина кипятили с 6,9 г акрилонитрила в 25 мл диметилформамида в течение 18 час. После отгонки диметилформамида реакционную смесь перегоняли в вакууме. Енамины III и VI при перегонке были получены обратно. Продукт цианэтилирования I,  $\beta$ -(2-цианэтил)-N-метиламинокротоновый эфир; выход 4,6 г (46,9%), т. кип.  $148^\circ/1$  мм. Найдено %: С 61,27; Н 8,30; N 14,23.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено %: С 61,22; Н 8,16; N 14,28. Т пл. пикрата  $197^\circ$  (спирт).

Продукт цианэтилирования III,  $\beta$ -(2-цианэтил)-N-бензиламинокротоновый эфир, выход 11,5 г (42,1%), т. кип.  $210^\circ/3$  мм. Найдено %: С 70,29; Н 7,31; N 10,39.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено %: С 70,5; Н 7,40; N 10,28. Т. пл. пикрата  $195^\circ$ .

*Цианэтилирование эквимолярной смеси N-метил- и N-бензиламинокротонового эфиров.* Смесь 14,3 г (0,1 моля) N-метиламинокротонового эфира, 21,9 г (0,1 моля) N-бензиламинокротонового эфира и 5,3 г (0,1 моля) акрилонитрила слабо кипятили 18 час. После перегонки в

вакууме получили 4,3 г (44,7%)  $\beta$ -(2-цианэтил)-N-метиламинокротонового эфира с т. кип. 148°/1 мм, т. пл. пикрата 197°, и 5,6 г (41,1%)  $\beta$ -(2-цианэтил)-N-бензиламинокротонового эфира с т. кип. 210°/3 мм, т. пл. пикрата 95°.

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԿՈՐՐԵԼԱՑԻԱՆ ՊՄՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐՈՒՄ  $\beta$ -ՊՐՈՏՈՆԻ ՏԵՂԱՇԱՐԺԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ, Ա. Ի. ՌԵՉՎՈՒՇԻՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է էլեկտրաֆիլ օլեֆիններով մի քանի երկրորդային ենամինների ալկիլումը, Յուլյո է տրված, որ ուսումնասիրված ռեակցիաներում ենամինների ռեակցիոնունակությունը կորրելացվում է ՊՄՌ սպեկտրներում  $\beta$ -վինիլային պրոտոնի տեղաշարժի հետ:

## REACTIVITY CORRELATION OF SECONDARY ENAMINES WITH $\beta$ -PROTON SHIFTS BY NMR SPECTRA

S. G. AGHBALIAN, A. I. RESVOUCHIN, G. V. GRIGORIAN and A. A. STEPANIAN

Alkylation reactions of some secondary enamines with electrophilic olefines were studied. The reactivity of secondary enamines was correlated with the enamine  $\beta$ -proton shifts by NMR spectra.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. E. Kuehne, Th. Garback, J. Org. Chem., 35, 1555 (1970).
2. W. D. Gurowitz, M. A. Joseph, Tetrah. Let., 1965, 4439.
3. W. D. Gurowitz, M. A. Joseph, J. Org. Chem., 32, 3289 (1967).
4. K. Nagarajan, S. Rajappa, Tetrah. Let., 1969, 2293.
5. С. Г. Агбалиян, Ж. А. Ханамирян, А. О. Нишанян, Арм. хим. ж., 21, 599 (1968).



ному атому сопряженной системы 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, имеющему наивысший отрицательный заряд и наименьшую энергию электрофильной локализации (табл. 1).

Таблица 1

Распределение зарядов и энергии локализации атомов  
в молекуле 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3

Zr	1	2	3	4
Qr	+0,053	-0,067	10,011	-0,019
Lr <sup>-</sup>	1,573	2,716	2,597	1,6332
Lr <sup>o</sup>	1,690	2,316	2,597	1,595
Lr <sup>+</sup>	1,6314	2,516	2,5968	1,614
Fr	0,843	0,292	0,417	0,851

Взаимодействием 5-алкокси-1,2-дихлор-3-метилпентенов-2 с вторичными аминами были получены соответствующие третичные амины. В ИК спектрах полученных аминов наблюдаются характерные полосы поглощения при 1620 замещенной двойной связи, 1330—1350 третичного атома азота, 1060  $см^{-1}$  C—O-связи.

Этерификацией 5-алкокси-1,2-дихлор-3-метилпентенов-2 метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами в присутствии едкого кали получены соответствующие диэфиры 2-хлор-3-метилпентена-2. В ИК спектрах полученных эфиров наблюдаются полосы поглощения замещенной двойной связи при 1620 и эфирной группы (C—O-) при 1050  $см^{-1}$ .

Чистота полученных продуктов установлена методом газожидкостной хроматографии.

Колонка—силиконовое масло на целите—546 (80—100 меш), 3 м, скорость газа 60 мл/мин, газ-носитель—гелий, прибор ЛХМ-8М с детектором по теплопроводности. Все остальные хроматографические анализы выполнены на той же колонке в интервале 180—220°).

### Экспериментальная часть

*Присоединение метоксихлорметилового эфира к 2-хлор-3-метилпентену-2.* К смеси 80,5 г (1 моля) хлорэфира и 5 г безводного хлористого цинка при перемешивании и охлаждении льдом (0°) постепенно прибавлено 82 г (0,8 моля) хлоризопрена и 0,2 г гидрохинона. После 6-час. перемешивания при 0° смесь разложена водой. Продукт извлечен из смеси перегонкой с паром. Отделенный масляный слой после высушивания над серноокислым магнием фракционирован. Получено 10,9 г (74,5%) 1,2-дихлор-3-метил-5-метоксипентена-2 с т. кип. 64°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4860;  $d_4^{20}$  1,1484;  $MR_D$  найдено 45,91, вычислено 45,44. Найдено %: Cl 38,38; 38,65. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O. Вычислено %: Cl 38,79.

*Присоединение этилхлорметилового эфира к 2-хлор-3-метилпентену-2.* Аналогично из 104 г (1,1 моля) хлорэфира, 5 г безводного хлористого цинка и 102,5г (1 моль) хлоризопрена при перемешивании в течение 10 часов получено 142,5 г (72,3%) 1,2-дихлор-3-метил-5-этоксипентена-2 с т. кип. 92°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4805;  $d_4^{20}$  1,1142;  $M_{RD}$  найдено 50,48, вычислено 50,05. Найдено %: Cl 36,34; 36,29.  $C_8H_{14}Cl_2O$ . Вычислено %: Cl 36,04.

*Окисление 5-метокси-1,2-дихлор-3-метилпентена-2.* 9,2 г (0,05 моля) 1,2-дихлор-3-метил-5-метоксипентена-2 окислены 200 мл 10%-ного раствора  $KMnO_4$  с перемешиванием смеси при 40—50° до обесцвечивания (12 час.). Двуокись марганца отфильтрована и промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан. Получено 3,2 г метоксиэтилметилкетона с т. кип. 49—51°/20 мм;  $n_D^{20}$  1,4050;  $d_4^{20}$  0,9238 (лит. данные: т. кип. 48—50°/18 мм,  $n_D^{20}$  1,4048;  $d_4^{20}$  0,9235 [7]) и 2,3 г исходного вещества с т. кип. 62—65°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4855.

Водный раствор упарен до 1/4 объема, после охлаждения подкислен разбавленной соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Экстракт высушен над сульфатом магния. После удаления эфира из остатка выделена хлоруксусная кислота с т. кип. 187—190°/680 мм, т. пл. 60—62° (лит. данные: т. кип. 185—190°/680 мм, т. пл. 61° [8]).

Таблица 2



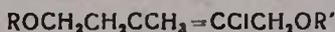
R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Анализ, %			
							N		Cl	
							найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$CH_3$	$(C_2H_5)_2N$	61,3	85—86/4	$C_{11}H_{22}OCl$	1,4710	0,9678	6,51 6,59	6,37	16,37 16,52	16,17
$CH_3$	$(CH_2)_4N$	58,2	108—109/4	$C_{11}H_{20}OCl$	1,4890	1,0303	6,52 6,52	6,43	16,62 16,78	16,31
$CH_3$	$(CH_2)_5N$	62,4	120—121/2	$C_{12}H_{22}OCl$	1,4920	1,0188	6,13 6,18	6,05	14,91	15,33
$CH_3$	$(CH_2)_4NO$	60,6	125—126/3	$C_{11}H_{20}O_2Cl$	1,4925	1,0741	5,81 5,87	5,99	15,17 14,84	15,20
$C_2H_5$	$(C_2H_5)_2N$	69,5	105/7	$C_{12}H_{24}OCl$	1,4730	0,9581	6,03 6,11	5,99	15,47 15,39	15,19
$C_2H_5$	$(CH_2)_5N$	60,0	112/2	$C_{13}H_{26}OCl$	1,4875	1,0087	5,92 5,88	5,71	14,58 14,63	14,45
$C_2H_5$	$(CH_2)_4NO$	61,8	151/8	$C_{12}H_{22}O_2Cl$	1,4870	0,9595	5,46 5,32	5,69	14,57 14,41	14,37

*Взаимодействие 1,2-дихлор-3-метил-5-алкоксипентенов-2 с вторичными аминами.* Смесь 0,05 моля дихлорида и 0,1 моля амина оставлена при комнатной температуре 12 час. К смеси прибавлена 10%-ная соляная кислота. Непрореагировавший исходный 1,2-дихлор-3-метил-5-алкокси-

пентен-2 экстрагирован эфиром. Водный раствор подщелочен поташом, амин экстрагирован эфиром. Константы полученных аминов приведены в табл. 2.

*Взаимодействие 1,2-дихлор-3-метил-5-алкоксипентенов-2 с первичными спиртами.* К алкоголяту, приготовленному из 3 г порошкообразного едкого кали в 30 мл спирта, прибавлено 0,05 моля дихлорида. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 10 час, после прибавления к ней 100 мл воды она подкислялась разбавленной соляной кислотой. Продукты реакции экстрагированы эфиром, высушены над сернокислым магнием. Константы полученных диэфиров приведены в табл. 3.

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %					
							найдено			вычислено		
							C	H	Cl	C	H	Cl
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71,5	60—62/2	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>2</sub>	1,4555	1,0321	53,42	8,61	20,25	53,78	8,4	19,88
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,3	72—73/2	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>2</sub>	1,4575	1,0107	53,51	8,57	20,11	56,11	8,83	17,92
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68,4	80—81/3	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>2</sub>	1,4595	1,0116	56,32	8,68	18,07	58,41	9,2	17,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	65,6	68—69/2	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>2</sub>	1,4610	1,0368	58,32	9,14	17,42	56,66	8,83	18,44
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64,3	78—79/2	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>2</sub>	1,4625	1,0115	56,25	8,87	18,73	58,53	9,05	17,48
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67,6	92—93/3	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>2</sub>	1,4635	1,0143	58,47	8,94	17,61	59,58	9,64	16,09

ԱԼԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ 2-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻՆ

Ռ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ, Ռ. Գ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալկիլքլորմեթիլեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 2-քլոր-3-մեթիլբուտադիեն-1,3-ին, առաջացնելով համապատասխան 5-ալկոքսի-1,2-դիքլոր-3-մեթիլպենտեն-2-ներ: Վերջիններս և երկրորդային ամինների փոխներգործությամբ ստացվում են 2-քլոր-3-մեթիլ-5-ալկոքսիպենտենային շարքի ամիններ, իսկ հիմնային միջավայրում յպիրտների հետ նրանք գոյացնում են 2-քլոր-3-մեթիլ-1,4-դիալկոքսիեթերներ:

THE ADDITION OF ALKYLCHLOROMETHYL ETHERS TO  
2-CHLORO-3-METHYL-1,3-BUTADIENER. M. ISPIRIAN, R. P. ZAKARIAN, F. A. MARTIROSSIAN and  
V. H. BABAYAN

The addition of alkoxychloromethyl ethers to 2-chloro-3-methylbutadiene-1,3 produces 5-alkyl-1,2-dichloro-3-methylpentens-2. Interaction of the latter with secondary amines leads to 2-chloro-3-methyl-5-alkylpenten-2.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабалян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, *ЖОрХ*, 5, 316 (1969).
2. В. О. Бабалян, А. А. Петров, *ЖОрХ*, 5, 421 (1969).
3. А. А. Петров, В. О. Бабалян, *ЖОХ*, 53, 2633 (1964).
4. А. А. Петров, В. О. Бабалян, *ЖОрХ*, 3, 643 (1967).
5. Э. Стрейтвизер, «Теория молекулярных орбит» (для химиков-органиков), Изд. Мир, (1965).
6. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Т. Дядюща, В. И. Хильченко, «Методы вычислений в квантовой химии. Расчет электронной структуры молекул простыми методами молекулярных орбиталей», Изд. Наукови Думка, Киев, 1967.
7. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, В. Г. Жамагорцян, *ЖОХ*, 23, 1986 (1953).
8. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, *Изв. АН Арм. ССР, ХН*, 10, 195 (1957).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИНДИОЛА-1,4 И ЕГО ДИАЦЕТАТА  
 В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ  
 СОЛЕЙ МЕДИ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

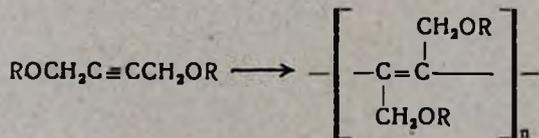
Поступило 24 II 1973

Полимеризацией бутиндиола-1,4 и его диацетата в присутствии пиридиновых комплексов однохлористой или уксуснокислой меди синтезированы полисопряженные полимеры. Изучены их электрофизические и парамагнитные свойства.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Одним из методов получения полимеров, содержащих систему сопряженных двойных связей и обладающих полупроводниковыми и парамагнитными свойствами, является полимеризация ацетиленовых соединений. Полимеризации подвергнуты в основном монозамещенные ацетилены [1], и в литературе нет данных о полимеризации такого доступного промышленного продукта, как бутиндиол-1,4 или его эфирных производных.

Настоящая статья посвящена синтезу полисопряженных полимеров на основе бутиндиола-1,4 и его диацетата в условиях гомогенного катализа. Для вовлечения указанных ацетиленовых соединений в реакцию полимеризации нами были изучены различные иницирующие и каталитические системы. Было найдено, что эффективной каталитической системой являются аминные комплексы солей одно- и двухвалентной меди  $[Cu_2Cl_2, Cu(OCOCH_3)_2]$ .



Аминные комплексы солей меди в качестве катализаторов полимеризации ацетиленовых соединений применяются нами впервые. Полимеризация лучше протекает в пиридине, служащем одновременно как лигандом, так и растворителем, при этом выход замещенных поливиниленов достигает 80%. Вместо пиридина могут быть использованы также третичные амины, например, триэтиламин. В условиях гомогенного катализа соли меди легко образуют  $\pi$ -комплексы с ацетиленовыми соединениями, разрыхляют тройную связь, облегчая ее раскрытие. Этим, по-

видимому, можно объяснить способность аминных комплексов солей меди катализировать полимеризацию ацетиленовых соединений.

Полученные полимеры представляют собой твердые порошкообразные вещества черного цвета, нерастворимые в органических растворителях и неразмягчающиеся до 300°.

Содержание углерода в полученных полимерах больше теоретически ожидаемого. В случае бутиндиола-1,4 это можно объяснить дальнейшим уплотнением макромолекул с выделением воды за счет гидроксильных групп; в литературе имеется указание об аналогичной дегидратации при полимеризации пропаргилового спирта [2]. В случае же диацетата бутиндиола-1,4 специальными опытами показано, что в процессе полимеризации происходит частичное отщепление ацетатных групп с выделением уксусного ангидрида. Выделение воды и уксусного ангидрида может протекать либо внутримолекулярно, либо межмолекулярно. Во втором случае это приводит к образованию поперечных связей и структурированию, чем, главным образом, можно объяснить нерастворимость полученных полимеров.

Таблица

Свойства полимеров на основе бутиндиола-1,4 (БД) и его диацетата (ДАБД)

Полимер	Катализатор	Выход, %	Электропроводность при 20°С, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Концентрация неспаренных электронов, $эл/г$	Ширина ЭПР сигнала, эрст	Анализ, %			
						С		Н	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
Поли-БД	$Cu_2Cl_2$	53,6	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{17}$	7,0	58,45	55,82	6,92	7,05
"	$Cu(OCOCH_3)_2$	83,0	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{17}$	7,0	62,15	55,82	6,12	7,05
Поли-ДАБД	$Cu_2Cl_2$	51,4	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	6,0	65,10	56,47	5,13	5,92
"	$Cu(OCOCH_3)_2$	61,2	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{18}$	6,0	65,27	56,47	5,10	5,92

Структура синтезированных полимеров подтверждается ИК спектрами, в которых имеется четкая полоса поглощения в области 1620—1610  $см^{-1}$ , характерная для сопряженной двойной связи. Как и следовало ожидать, полученные полимеры парамагнитны; дают узкий сигнал ЭПР с  $g$  фактором, близким к значению для свободного электрона ( $g \approx 2,0$ ). Судя по электропроводности, эти полимеры являются также полупроводниками. В таблице приведены выходы, удельные электропроводности, количественные характеристики ЭПР поглощения—концентрация неспаренных электронов и ширина линии, а также данные элементного анализа полученных полимеров.

С целью удаления остатков катализатора полимеры обрабатывали разбавленной соляной кислотой. По данным эмиссионного анализа содержание меди (в виде следов катализатора) не превышает 0,01%. Известно, что примеси солей и окислов металлов в небольших количествах (десятые доли процента) мало влияют на электрофизические свой-

ства полимерных полупроводников, а при больших добавках снижают электропроводность на 5—10%. Следовательно, измеренные значения электропроводности существенно не искажены и характеризуют синтезированные полимеры.

В присутствии аминных комплексов солей меди могут быть полимеризованы и другие дизамещенные ацетиленовые соединения со стерически доступной тройной связью, а также монозамещенные ацетилены.

### Экспериментальная часть

Электропроводность измеряли при 20° на таблетированных образцах полимеров диаметром 20 мм и толщиной 1—2 мм, приготовленных методом прессования (манометрическое давление 100 кг/см<sup>2</sup>); для улучшения контактов на поверхности таблеток вакуум-напылением наносили тонкий слой меди. Измерения проводили на мегомметре МОМ-3М,

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПР-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

*Полимеризация.* В 50 мл сухого пиридина последовательно растворяли 0,5 г однохлористой или 0,9 г уксуснокислой меди, 5 г бутиндиола-1,4 (т. пл. 58°) или его диацетата (т. кип. 103°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4535 [3]) и кипятили при 130° в течение 30 час. Реакционную смесь разбавляли эфиром, отфильтровывали полимер, тщательно обрабатывали разбавленной (1:10) соляной кислотой и сушили под вакуумом (12 мм) при 54°.

ԲՈՒՏԻՆԴԻՈՂ -1,4-ի եվ նրա ԴԻԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ ԱՂՆԵՐԻ ՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ա. ՀԱՈՐԳՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Պղնձի մոնոքլորիդի կամ ագետատի պիրիդինային կոմպլեքսների ներկայությամբ բուտինդիոլ-1,4-ի և նրա դիացետատի պոլիմերացմամբ սինթեզված են կիսահաղորդչային և պարամագնիսական հատկություններով բազմալուծորդված պոլիմերներ: Ուսումնասիրված են սինթեզված պոլիմերների էլեկտրաֆիզիկական և պարամագնիսական հատկությունները:

### THE POLYMERIZATION OF BUTYNEDIOL-1,4 AND ITS DIACETATE IN THE PRESENCE OF PYRIDINE COMPLEXES OF COPPER SALTS

L. A. HAKOPIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

Polyconjugated polymers with semiconducting properties have been synthesised by polymerizing butynediol-1,4 and its diacetate in the presence of pyridine complexes of cupric chloride or acetate. Their electrical and magnetic properties have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, Изд. Химия, М., 1971, стр. 47; Химия полисопряженных систем, Изд. Химия, М., 1972, стр. 50.
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова, Высокомолекулярное соединение, 4, 486 (1962).
3. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 2629 (1957).

## СИНТЕЗ ДИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ $\alpha$ -АЛКИЛ- $\alpha$ -АЦЕТИЛЯНТАРНЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН, А. М. ТОРГОМЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

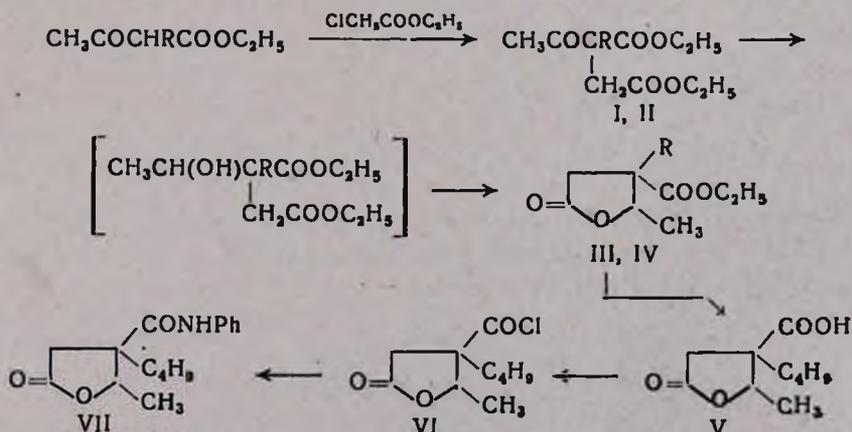
Поступило 12 XII 1972

Восстановлением диэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -ацетилянтарных кислот изопропилом алюминия (ИПА) получены эфиры  $\beta$ -алкил- $\beta$ -карбэтокси- $\gamma$ -валеролактонов. Гидролиз последних приводит к лактонокислотам, из которых получены их хлорангидриды и амиды. Бромированием вышеуказанных эфиров янтарных кислот получены диэтиловые эфиры  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -бромацетилянтарных кислот. Последние циклизованы в соответствующие  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -карбэтоксиметил- $\beta$ -оксо- $\gamma$ -бутиролактоны. Их восстановление ИПА приводит к  $\gamma$ , $\gamma$ -дилактонам  $\beta$ -алкил- $\beta$ -карбокся- $\gamma$ , $\gamma$ -диоксивалериановых кислот, а гидролиз — к  $\beta$ -алкил- $\gamma$ -окси- $\delta$ -валеролактонам или  $\beta$ -алкил- $\gamma$ -ацетоксиметил- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -бутенолидам, в зависимости от способа обработки сырого продукта гидролиза.

Библ. ссылок 4.

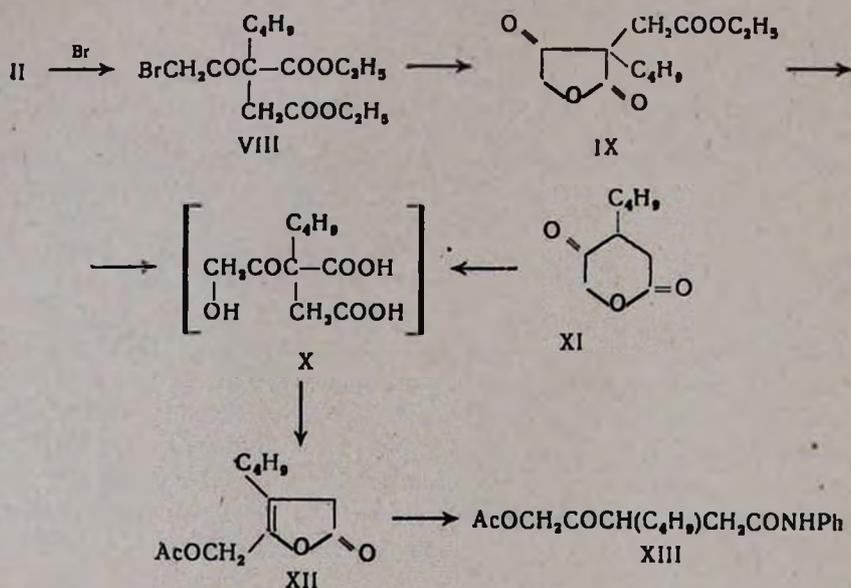
Ранее [1—4] нами было изучено восстановление эфиров кето- и альдокислот различного строения с помощью ИПА. В данной работе описывается восстановление диэтиловых эфиров  $\alpha$ -этил (бутил)- $\alpha$ -ацетилянтарных кислот (I, II) ИПА, приводящее к диэтиловым эфирам  $\alpha$ -этил (бутил)- $\alpha$ -( $\alpha'$ -оксиэтил)янтарных кислот, при перегонке циклизующихся в  $\beta$ -этил (бутил)- $\beta$ -карбэтокси- $\gamma$ -валеролактоны (III, IV). Наряду с указанными лактонами получается и побочный продукт, пока не установленного характера.

Проведены некоторые превращения лактона IV ( $R=C_4H_9$ ), который омылением переведен в  $\beta$ -бутил- $\beta$ -карбокся- $\gamma$ -валеролактон (V). Взаимодействием V с треххлористым фосфором или хлористым тионилем получен хлорангидрид VI, со спиртом давший IV, а с анилином—анилид  $\beta$ -бутил- $\gamma$ -метилпараконовой кислоты (VII).

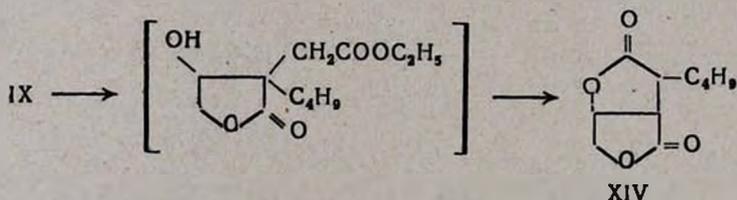


Бромированием II ( $R=C_4H_9$ ) получен диэтиловый эфир  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -бром-ацетилянтарной кислоты (VIII).

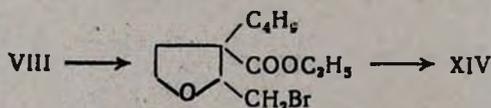
С целью получения кетолактонов нами проведена циклизация VIII безводным ацетатом калия в уксусной кислоте с получением кетолактона IX почти с количественным выходом. Омылением IX спиртовым раствором едкого кали получен промежуточный X, при перегонке превращающийся в  $\beta$ -бутил- $\gamma$ -оксо- $\delta$ -валеролактон (XI), а действием уксусного ангидрида на сырой продукт—ацетат еноллактона XII, который переведен в анирид XIII.



Изучена также реакция восстановления кетолактона IX ИПА. Показано, что реакция протекает гладко, а при перегонке продукт циклизуется в  $\gamma,\gamma$ -дилактон  $\beta$ -бутил- $\beta$ -карбоксо- $\gamma,\delta$ -диоксивалериановой кислоты (XIV).



Строение дилактона XIV доказано встречным синтезом—восстановлением VIII в  $\beta$ -бутил- $\beta$ -карбоксо- $\delta$ -бром- $\gamma$ -валеролактон (XV), циклизовавшийся в XIV ацетатом калия в уксусной кислоте



## Экспериментальная часть

*Диэтиловый эфир  $\alpha$ -этил- $\alpha$ -ацетилянтарной кислоты (I).* К натриевому производному этилацетоуксусного эфира, полученного из 0,5 моля этилацетоуксусного эфира и 0,5 г-ат натрия в 200 мл абс. толуола и 45 мл сухого диметилформамида, при перемешивании добавляют 0,5 моля этилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения щелочной реакции. Затем охлаждают, подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, отделяют органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к органическому слою, промывают водой и высушивают серноокислым магнием. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме. Выход 40,8 г (49,8%); т. кип. 110—111°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4370;  $d_4^{20}$  1,0591; найдено  $MR_D$  60,35, вычислено 60,93. Найдено %: С 59,32; Н 8,21.  $C_{12}H_{20}O_5$ . Вычислено %: С 59,01; Н 8,19.

Аналогично, с выходом 51,5% получен диэтиловый эфир  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -ацетилянтарной кислоты; т кип. 127—129°/3 мм или 111—112°/0,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4408;  $d_4^{20}$  1,0227;  $MR_D$  найдено 70,19, вычислено 70,27. Найдено %: С 61,88, Н 8,90.  $C_{14}H_{24}O_5$ . Вычислено %: С 61,76, Н 8,82.

*$\beta$ -Этил(бутил)- $\beta$ -карбэтокси- $\gamma$ -валеролактоны (III—IV)* получены по методике [1] восстановлением диэтиловых эфиров  $\alpha$ -этил(бутил)- $\alpha$ -ацетилянтарных кислот ИПА. Выход  $\beta$ -этил- $\beta$ -карбэтокси- $\gamma$ -валеролактона составляет 20—25%; т. кип. 101—102°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4410;  $d_4^{20}$  1,0620;  $MR_D$  найдено 49,82, вычислено 49,50. Найдено %: С 60,15. Н 8,00. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00.

*$\beta$ -Бутил- $\beta$ -карбокси- $\gamma$ -валеролактон* получен с выходом 47,3%; т. кип. 122—123°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4420;  $d_4^{20}$  1,0260; найдено  $MR_D$  58,73, вычислено 58,79. Найдено %: С 63,33; Н 9,00.  $C_{12}H_{20}O_4$ . Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

*$\beta$ -Бутил- $\beta$ -карбокси- $\gamma$ -валеролактон (V).* К раствору спиртового едкого кали (12,9 г—0,23 моля КОН в 90 мл этанола) при охлаждении прибавляют (24,9 г (0,109 моля)  $\beta$ -бутил- $\beta$ -карбэтокси- $\gamma$ -валеролактона. Смесь перемешивают 2—3 часа и отгоняют спирт. Остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют (HCl), экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 15,2 г (70%); т. кип. 125—127°/4 мм; т. пл. 46—47° (вода: спирт=1:1). Найдено %: С 60,12; Н 8,10. Экв. 199,8.  $C_{10}H_{16}O_4$ . Вычислено %: С 60,00; Н 8,00. Экв. 200.

*Хлорангидрид  $\beta$ -бутил- $\gamma$ -валеролактон- $\beta$ -карбоновой кислоты (VI).* Смесь 5,1 г (0,0175 моля) карбоксилактона V, 2,4 г (0,02 моля) хлористого тионила или 2,17 г (0,0157 моля) треххлористого фосфора и 15 мл бензола нагревают 2—3 часа и после отгонки избытка реагентов остаток перегоняют в вакууме. Выход 2,8 г (74%); т. кип. 97—99°/0,5 мм; т. пл. 43—45°. Найдено %: Cl 16,58.  $C_{10}H_{15}ClO_3$ . Вычислено %: Cl 16,24. Анилид

плавится при 117—118° (вода). Найдено %: N 4,98.  $C_{16}H_{21}NO_3$ . Вычислено %: N 5,09.

*Диэтиловый эфир  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -бромацетилянтарной кислоты (VIII)* получен по методике [3] бромированием диэтилового эфира  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -ацетилянтарной кислоты. Выход 70%; т. кип. 144—145°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4689;  $d_4^{20}$  1,2519;  $MR_D$  найдено 78,06, вычислено 77,94. Найдено %: Br 22,74.  $C_{14}H_{23}BrO_5$ . Вычислено %: Br 22,79.

*$\alpha$ -Бутил- $\alpha$ -карбэтоксиметил- $\beta$ -оксобутиролактон (IX)* получен с выходом 98% по прописи [3] из VIII; т. кип. 152—153°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4494;  $d_4^{20}$  1,0290;  $MR_D$  найдено 58,90, вычислено 58,73. Найдено %: C 59,63; H 7,58.  $C_{12}H_{18}O_5$ . Вычислено %: C 59,50; H 7,43.

*$\beta$ -Бутил- $\gamma$ -оксо- $\delta$ -валеролактон (XI)* получен гидролизом  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -карбэтоксиметил- $\beta$ -оксобутиролактона с выходом 50%. Опыт проведен аналогично получению лактона V; т. кип. 115—118°/0,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4579;  $d_4^{20}$  1,0578;  $MR_D$  найдено 43,84, вычислено 43,23. Найдено %: C 63,66; H 8,40.  $C_9H_{14}O_6$ . Вычислено %: C 63,52; H 8,23.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 112—114° (спирт). Найдено %: N 15,89.  $C_{15}H_{20}N_4O_6$ . Вычислено %: N 16,00.

*$\alpha$ -Бутил- $\alpha$ -ацетоксиметил- $\Delta^{\beta\gamma}$ -бутенолид (XII)*. К сырому продукту, полученному гидролизом 24 г (01 моля)  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -карбэтоксиметил- $\beta$ -оксобутиролактона, прибавляют 30 мл уксусного ангидрида, и смесь нагревают при слабом кипении 1,5-2 часа. Затем при уменьшенном давлении удаляют уксусный ангидрид и кислоту, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 13 г (60%, считая на исходный кетолактон); т. кип. 114—116°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4600;  $d_4^{20}$  1,0743;  $MR_D$  найдено 54,05, вычислено 54,64. Найдено %: C 62,42; H 7,52.  $C_{11}H_{16}O_4$ . Вычислено %: C 62,26; H 7,55. Полученный лактон очень быстро обесцвечивает растворы брома и перманганата калия.

Взаимодействием лактона XII с анилином [3] получен анилил  $\beta$ -бутил- $\gamma$ -оксо- $\delta$ -ацетоксивалериановой кислоты; т. пл. 145° (вода). Найдено %: N 4,45.  $C_{17}H_{23}NO_4$ . Вычислено %: N 4,59.

*$\gamma$ , $\gamma$ -Дилактон- $\beta$ -бутил- $\beta$ -карбокси- $\gamma$ , $\delta$ -диоксивалериановой кислоты (XIV)*. Опыт проведен по методике [3]. Взято 12,1 г (0,05 моля)  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -карбэтоксиметил- $\beta$ -оксо- $\gamma$ -бутиролактона и 100 мл (0,05 моля) 0,5 М раствора ИПА. После 2-кратной перегонки получено 5,7 г (57%) XIV; т. кип. 144—145°/1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4561;  $d_4^{20}$  1,1363;  $MR_D$  найдено 47,37, вычислено 47,29. Найдено %: C 60,62; H 7,11. Экв. 197,8.  $C_{10}H_{14}O_4$ . Вычислено %: C 60,60; H 7,07. Экв. 198.

*$\beta$ -Бутил- $\beta$ -карбэтокси- $\delta$ -бром- $\gamma$ -валеролактон (XV)*. К смеси 35,1 г (0,1 моля) диэтилового эфира  $\alpha$ -бутил- $\alpha$ -бромацетилянтарной кислоты и 150 мл абс. изопропилового спирта при перемешивании и нагревании на водяной бане медленно прибавляют 200 мл (0,1 моля) 0,5 М раствора ИПА, разбавленного 100 мл изопропилового спирта. При этом начинается медленная отгонка ацетона (скорость которой должна быть равной скорости прибавления ИПА). Дальнейший ход аналогичен методике

[3]. После 2-кратной перегонки продукта получают 10,4 г (30%) XV; т. кип. 156—159°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4756;  $d_4^{20}$  1,2968;  $M_{RD}$  найдено 66,72, вычислено 66,49. Найдено %: Br 26,22.  $C_{12}H_{16}BrO_4$ . Вычислено %: Br 26,05.

**Циклизация  $\beta$ -бутил- $\beta$ -карбэтокси- $\delta$ -бром- $\gamma$ -валеролактона.** Смесь 8,6 г (0,028 моля) лактона XV, 6,8 г (0,07 моля) сухого ацетата калия и 20 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании нагревают при слабом кипении 11—12 час. и отгоняют кислоту в вакууме. Остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром и сушат серноукислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют при 139—141°/1 мм. Выход полученного лактона XIV—4,6 г (83%);  $n_D^{20}$  1,4560.

**$\alpha$ -ԱԼԿԻԼ- $\alpha$ -ԱԵՏԻԼՍԱԹԱԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ  
ԻՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ**

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\alpha$ -ալկիլ- $\alpha$ -ացետիլսաթաթթուների էսթերների վերահանգնումը ալյումինիումի իզոպրոպիրլատով (ԱԻՊ): Ստացված են  $\beta$ -ալկիլ- $\beta$ -կարբէթօքսի- $\gamma$ -վալերալակտոններ, որոնց հիդրոլիզի արգասիք հանդիսացող լակտոնաթթուները փոխարկված են քլորանհիդրիդների և ամիդների:

Ցույց է տրված, որ ելանյութ էսթերները բրոմացնելիս առաջացնում են  $\alpha$ -ալկիլ- $\alpha$ -բրոմացետիլսաթաթթվի էսթերներ, որոնց ցիկլացմամբ ստացված են  $\alpha$ -ալկիլ- $\alpha$ -կարբէթօքսիմեթիլ- $\beta$ -օքսո- $\gamma$ -բուտիրալակտոններ: Հաստատված է, որ ԱԻՊ-ով վերջիններև վերականգնումը հանգեցնում է  $\beta$ -ալկիլ- $\beta$ -կարբէթօքսի- $\gamma$ - $\delta$ -դիօքսիվալերիանաթթվի դիլակտոնի, իսկ հիդրոլիզը՝  $\beta$ -ալկիլ- $\gamma$ -օքսո- $\delta$ -վալերալակտոնի կամ  $\beta$ -ալկիլ- $\gamma$ -ացետօքսիմեթիլ- $\Delta^{3,7}$ -բուտենոլիդի գոյացման, կախված հում նյութի մշակման եղանակից:

THE SYNTHESIS OF  $\alpha$ -ALKYL- $\alpha$ -ACETYSUCCINIC ACID DIETHYL ESTERS AND THEIR TRANSFORMATIONS

M. G. ZALINIAN, V. S. AROUTIUNIAN, A. M. THORGOMIAN and  
M. T. DANGHIAN

The Synthesis of  $\alpha$ -alkyl- $\alpha$ -acetylsuccinic acid esters have been studied.  $\beta$ -Alkyl- $\beta$ -carbethoxy- $\gamma$ -valerolactones obtained are hydrolysed and the resulting carboxylactones are transformed to the chloroanhydrides and amides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Տարկսյան, Ա. Ն. Տեպանյան, Վ. Տ. Արությունյան, Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Տ. Դանգյան, *ЖорХ*, 5, 1648 (1969).
2. Օ. Ա. Տարկսյան, Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Տ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 24, 245 (1971).
3. Մ. Գ. Յալինյան, Վ. Տ. Արությունյան, Մ. Տ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 26, 827 (1973).
4. Մ. Գ. Յալինյան, Վ. Տ. Արությունյան, Տ. Բ. Սոգոսյան, Բ. Կ. Շախադուրյան, Մ. Տ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, 763 (1972).

## ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

### XXXII. НЕКОТОРЫЕ 4-СУЛЬФАНИЛАМИДОПИРИМИДИНЫ

А. А. АРОЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и М. А. КАЛДРИКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 II 1973

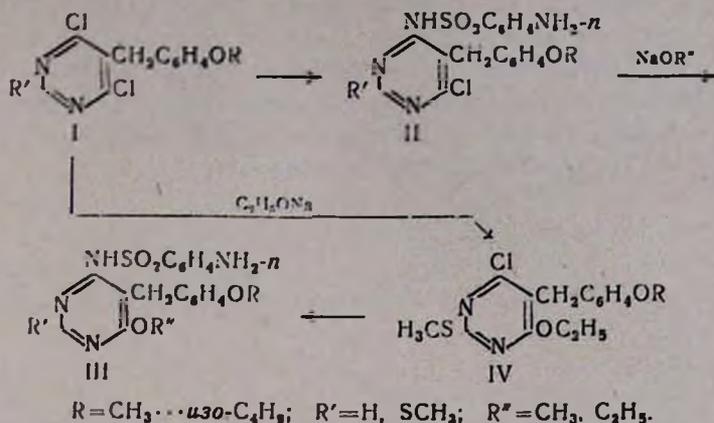
С целью изучения гипогликемической и антибактериальной активности синтезированы 4-сульфаниламидо-6-хлор-, 2-метилмеркапто-4-сульфаниламидо-6-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины. Последние действием алкоголята натрия переведены в соответствующие 6-алкоксипроизводные.

Табл. 2, библ. ссылок 11.

В числе сульфаниламидных препаратов значительное место занимают производные пириимидина. Такие препараты как сульфазин, метилсульфазин, сульфадимезин и другие являются эффективными антимикробными соединениями.

За последнее десятилетие интерес к сульфамидным препаратам возрос в связи с выявлением среди них соединений с новым физиологическим свойством—способностью снижать содержание сахара в крови (надизан, бутамид, хлорпропамид) [1—3]. В патентной литературе упоминается ряд производных 2-сульфаниламидопириимидинов с различными функциональными группами в положениях 4,5,6, проявляющих гипогликемическую активность [4]. Среди них 2-бензосульфамидо-5-(2-метоксиэтокси)пириимидин, который под названием «Глюкодиазин» или «Редул» нашел клиническое применение [5]. Дальнейшие исследования привели к синтезу 4-сульфаниламидопириимидинов, позволяющему выявить определенные соотношения между структурой и сахароснижающим действием [6].

Указанные данные побудили нас использовать ранее синтезированные [7] 4,6-дихлор- и 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)-пириимидины (I) для получения сульфаниламидопириимидинов со структурой II и III. Синтез осуществлен по следующей схеме:



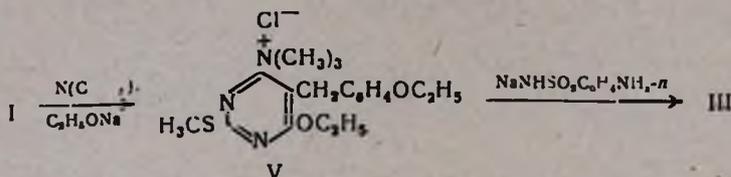
Для введения сульфаниламидной группы в положение 4 (6) пириимидинового кольца дихлорпириимидины I нагревались как с натрий сульфаниламидом, так и с сульфаниламидом в присутствии поташа. При этом были испытаны разные условия реакции. В частности, в качестве реакционной среды применялись диметилформамид и ацетамид, варьировались длительность и температура нагревания. Лучшие результаты получались нагреванием I с натрийсульфаниламидом в среде ацетамида при 80—85° в течение часа. Полученные соединения II представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в метаноле.

Замена атома хлора в положении 6 алкоксильной группой осуществлена взаимодействием 4-сульфаниамидо-6-хлорпириимидинов II с алкоголятами натрия. Опыты показали, что алкоксисульфаниламиды III успешно получают с 60—80% выходами и при 80-часовом нагревании вместо 120-часового [8].

Проверена также возможность получения III замещением атома хлора в дихлорпириимидине I на этоксильную группу с последующим взаимодействием образующегося монохлорпириимидина IV с натрийсульфаниламидом. Эту реакцию удалось осуществить при более высокой температуре (160—165°) с низкими выходами (10—15%). Из литературных данных [9] известно, что алкоксильная группа в положениях 2,4 и 6 в пириимидиновом цикле иногда ведет себя аналогично алкоксильной группе в сложных эфирах и может быть замещена действием аммиака или вторичных аминов с образованием аминопириимидинов [10]. Понижение выхода III по последней схеме объясняется, по-видимому, образованием II и N'-этилсульфаниамида. Это соответствует данным Шеверда и др. [8], которыми установлено образование сульфаниамидохлорпириимидинов и N'-метилсульфаниамида при реакции метоксихлорпириимидинов с сульфаниламидом. Однако для доказательства замещения алкоксильной группы в соединениях IV сульфаниламидной требуются дальнейшие исследования.

Подобное течение реакции вновь подтверждает более низкую реакционную способность атома хлора в монохлорпириимидинах по сравнению с дихлорпириимидинами.

Известно, что реакции нуклеофильного замещения ускоряются в присутствии основных катализаторов. Поэтому синтез сульфаниламида III мы пытались осуществить и в присутствии триметиламина. С этой целью 4,6-дихлорпиримидины вводились в реакцию с триметиламином при комнатной температуре. Обработка полученных четвертичных солей алкоголятом натрия привела к пиримидинам V.



Последние без выделения вводились в реакцию с натрийсульфаниламидом. Однако и при этом 4-сульфанилалидо-6-алкоксипиримидины III получены с низкими выходами (11—12%). Они представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в спирте.

Чистота всех соединений проверена бумажной хроматографией на ватмане № 1 в системе бутанол—гидроокись аммония—вода (9:1:8). Обнаружение пятен проводилось ультрамикроскопом УИ-1.

### Экспериментальная часть

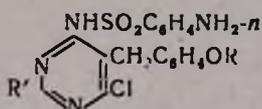
*4-Сульфаниламидо-6-хлор- и 2-метилмеркапто-4-сульфаниламидо-6-хлор-5-(п-алкоксibenзил)пиримидины (II).* а) К 5,9 г (0,1 моля) ацетамида, нагретого до 65°, при перемешивании прибавляют смесь 0,01 моля дихлорпиримидина I и 2,88 г (0,02 моля) растертого натрийсульфаниламида. Температуру реакционной смеси повышают до 80° и поддерживают ее в течение часа, прибавляют 15 мл воды, избыток натрийсульфаниламида осаждают 1*n* соляной кислотой (рН 8), охлаждают до 10°, отфильтровывают осадок. Фильтрат вновь подкисляют прикапыванием 1*n* соляной кислоты до рН 4. Светло-желтый осадок перекристаллизовывают из этанола или ацетонитрила (табл. 1).

б) К 2,95 г (0,05 моля) расплавленного ацетамида при энергичном перемешивании прибавляют смесь 0,01 моля дихлорпиримидина I, 5,16 г (0,03 моля) сульфаниламида и 3,45 г (0,025 моля) безводного поташа и нагревают 2 часа при 150°. Затем приливают 25 мл воды и далее обрабатывают аналогично предыдущему.

*4-Сульфаниламидо-6-алкокси- и 2-метилмеркапто-4-сульфаниламидо-6-алкокси-5-(п-алкоксibenзил)пиримидины (III).* а) К алкоголяту, приготовленному из 0,11 г (0,005 г-ат) натрия и 20 мл соответствующего безводного спирта, прибавляют 2 ммоль II и нагревают в течение 80 час. Осадок отфильтровывают, из фильтрата отгоняют спирт и оставшиеся кристаллы растворяют в 10 мл воды. Продукт осаждают прикапыванием 6*n* соляной кислоты до рН 4 при 10°. Перекристаллизацию проводят из этанола (табл. 2). б). К 0,35 г (6 ммоль) расплавленного ацетамида при

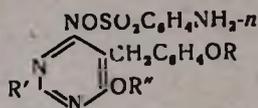
90° и перемешивании прибавляют смесь 3 ммоль IV ( $R=CH_3, C_2H_5$ ) [11], 1,54 г (9 ммоль) сульфаниламида и 1,03 г (7,5 ммоль) поташа. Нагревание продолжают при 160—165° в течение часа. Затем смесь растворяют в 10 мл 1 н раствора едкого натра и подкисляют разбавленной соляной кислотой до pH 8. Осадок отфильтровывают и фильтрат вновь подкисляют до pH 4. Полученные кристаллы перекристаллизовывают из этанола. Выход для  $R=CH_3$  10,9%, для  $R=C_2H_5$  15,2%. Физико-химические константы совпадают с данными, приведенными в табл. 2.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R <sub>f</sub>
					N		S		Cl		
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
CH <sub>3</sub>	H	62,5	186—187	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	14,18	13,83	7,83	7,91	8,53	8,76	0,70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	69,5	167—168	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	13,69	13,37	7,84	7,63	8,72	8,47	0,74
CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	52,3	181—182	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	12,77	12,42	14,12	14,22	8,23	7,86	0,74
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	56,0	180—181	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	12,15	12,05	13,77	13,79	7,80	7,62	0,73
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	53,2	182—183	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	11,81	11,69	13,61	13,87	7,70	7,40	0,86
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	54,0	179—180	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	11,50	11,69	13,59	13,87	7,61	7,40	0,87
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	46,6	178—179	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	11,50	11,36	13,08	13,00	6,93	7,19	0,82
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	54,1	170—171	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	11,31	11,36	13,29	13,00	7,56	7,19	0,83

в) Раствор 0,35 г (6 ммоль) триметиламина в 2 мл диметилформамида по каплям при перемешивании прибавляют к 1,72 г (5 ммоль) I ( $R=C_2H_5, R'=SCH_3$ ) в 7 мл диметилформамида. Через 10 мин. при 5° по каплям приливают раствор этилата натрия, приготовленного из 0,11 г (0,005 г-ат) натрия и 5 мл безводного этанола и перемешивают при комнатной температуре в течение 2 час. После отгонки этанола в вакууме 10 мм рт. ст. прибавляют смесь 2,91 г (15 ммоль) натрийсульфаниламида в 5 мл диметилформамида. Температуру реакционной массы доводят до 150° и поддерживают ее в течение 70—80 мин. до прекращения выделения амина. Прибавляют 20 мл воды и подкисляют 6 н соляной кислотой до pH 8. Осадок отфильтровывают и фильтрат вновь подкисляют 1 н соляной кислотой до pH 4. Полученные кристаллы перекристаллизовывают из этанола. Выход 0,25 г (11,2%). Температуры плавления III, полученного по в) и а) полностью совпадают.



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %				R <sub>f</sub>
						N		S		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	77,0	180—181	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	12,93	13,99	7,80	8,00	0,52
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	80,0	172—173	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	13,23	13,51	8,00	7,70	0,58
CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	84,6	168—169	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	12,72	12,52	14,02	14,36	0,76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	79,1	170—171	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	12,46	12,16	14,00	13,92	0,77
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85,1	160—161	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	11,53	11,80	13,22	13,51	0,83
<i>μ</i> 30-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80,0	166—167	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	11,62	11,80	13,25	13,51	0,88
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85,6	180—181	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	11,23	11,48	13,46	13,11	0,89
<i>μ</i> 30-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	83,4	156—157	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	11,41	11,48	12,94	13,11	0,85
CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,5	167—170	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	12,39	12,16	13,53	13,79	0,68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,2	170—172	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	12,25	11,80	13,76	13,51	0,70

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXII. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ՍՈՒԼՖԱՆԻԼԱՄԻԴՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐ

2. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ

Ինչպես հայտնի է, սուլֆամիդները հակաբակտերիալ և հիպոզիկեմիկ հատկություններ ունեն։ Սույն աշխատանքում նկարագրված են պիրիմիդինի շարքի սուլֆանիլամիդային մի քանի ածանցյալներ։ Ուսումնասիրված է 4,6-դիքլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պիրիմիդիններից նատրիումսուլֆանիլ-ամիդի փոխազդմամբ 4-սուլֆանիլամիդա-6-քլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-պիրիմիդինների ստացումը։ Վերջիններս նատրիումի ալկոքսիդի փոխազդմամբ փոխարկվել են համապատասխան 6-ալկոքսիպիրիմիդինների։

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XXXII. SOME 4-SULFANILAMIDOPYRIMIDINES

H. A. HAROYAN, L. A. GRIGORIAN and M. A. KALDRIKIAN

4-Sulfanilamido-6-chloro-, 2-methylmercapto-4-sulfanilamido-6-chloro-5-(*n*-alkoxybenzyl)pyrimidines were prepared. They were transformed into 6-alkoxy-derivatives by the action of sodiumalkoxide.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. Hawking*, Pharm., 1. 80. 215 (1958).
2. *J. Murray*, Lancet, № 2, 553 (1958).
3. *H. Helusen*, Med. Klin., 53, 1685 (1958).
4. Бельг. пат., 609, 270, 1962 [С. А. 58, Р536 g (1963)]; Бельг. пат., 637, 083, 1963 [С. А., 62, Р 10448 с (1965)]; пат ФРГ, 1,445, 028, 1970 [С. А., 73, Р 392 bz (1970)]; пат. ЧССР, 132, 457, 1969 [С. А., 73, Р 35396 (1970)]; Южно-Афр. пат., 6806, 929, 1967 [С. А. 72, Р 12760x (1970)]; Бельг. пат., 299, 218, 1962 [С. А., 64, Р 8202 я (1966)].
5. Angew. Chem. 17, 343, 1964; Arzneimittel.—Forsch., 14, 373 (1964).
6. Бельг. пат., 665, 446, 1965 [С. А., 65, Р 728a (1966)].
7. *А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян*, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967);  
*А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян*, Арм. хим. ж., 22, 341 (1969).
8. *R. G. Shepherd, W. E. Taft, H. M. Krazinski*, J. Org. Chem., 26, 2764 (1961).
9. *Ю. П. Швачкин*, Докт. дисс., М., 1965.
10. *G. E. Hilbert, E. F. Jansen*, J. Am. Chem. Soc., 58, 60 (1936).
11. *М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, А. А. Ароян*, Арм. хим. ж., 23, 462 (1970).

2,3,4,5,5a,6,7,11b-ОКТАГИДРО-1Н-НАФТ (1,2-d) АЗЕПИН

А. П. БОЯХЧЯН, Л. В. ХАЖАКЯН, К. С. ЛУСАРАРЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР (Ереван)

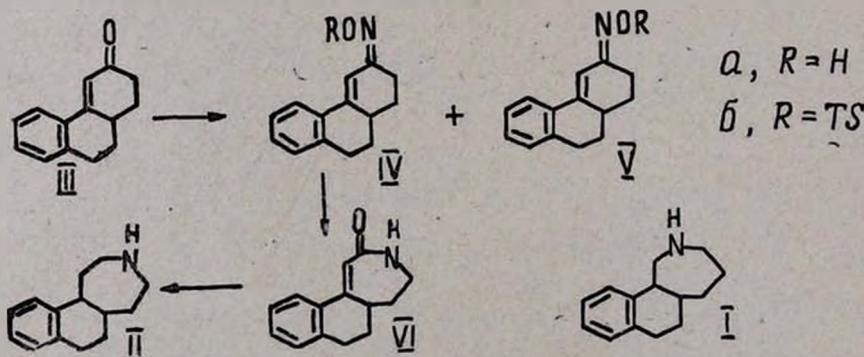
Поступило 30 XI 1972

С целью подтверждения строения описанных ранее стереомерных октагидро-1Н-нафт(1,2-с)азепинов синтезированы изомерные им 2,3,4,5,5a,6,7,11b-октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепины. Структура полученных соединений установлена на основании спектров ПМР исходных оксимов син- и анти-строения.

Библ. ссылок 7.

В предыдущих сообщениях [1,2] были описаны стереомерные октагидро-1Н-нафт(1,2-с)азепины (I), полученные восстановлением продуктов бекмановской перегруппировки оксимов стереомерных 3-кето-1,2,3,4,4a,9,10,10a-октагидрофенантронов. Строение продуктов перегруппировки и полученных из них оснований было установлено путем сравнения ПМР спектров этих лактамов со спектрами их N-ацетильных производных. С целью подтверждения сделанных заключений о строении указанных веществ осуществлен описываемый в настоящем сообщении синтез октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепина (II). Это соединение могло бы образоваться при восстановлении одного из возможных продуктов бекмановской перегруппировки оксимов изомерных 3-кето-октагидрофенантронов.

Соединение II синтезировано по следующей схеме:



Оксим 3-кето-1,2,3,9,10,10a-гексагидрофенантрена (III) удалось разделить на 2 геометрических изомера (IVa и IVb), отличающихся по растворимости в спирте. Было показано [3,4], что олефиновый протон син-оксимов  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов резонирует в более слабых полях, чем тот

же протон анти-изомеров. Сравнение спектров ПМР полученных нами изомерных оксимов показало, что менее растворимый в спирте высокоплавкий изомер, образовавшийся с выходом 21,5%, является син-оксимом (сигнал олефинового протона при 7,28 м. д.); анти-изомер (сигнал олефинового протона при 6,93 м. д.) получен с выходом 64,5%. Изомерные оксимы переведены в соответствующие тозилаты IVб и Vб взаимодействием с *n*-толуолсульфохлоридом в пиридиновом растворе.

Имеются многочисленные литературные указания на то, что анти-оксимы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов не подвергаются бекмановской перегруппировке [5—7]. Действительно, при кипячении тозилата анти-изомера Vб в метаноле он не подвергся перегруппировке. Перегруппировкой же син-тозилата IVб с выходом 91% был получен лактам строения VI, дающий в ИК спектре полосу поглощения амидного карбонила (1660), сопряженной C=C связи (1630) и амидной иминогруппы (3220  $\text{см}^{-1}$ ). УФ спектр вещества с максимумом поглощения при 275  $\text{m}\mu$  также соответствует системе сопряженных связей в соединении VI. Сигнал олефинового протона в ПМР спектре находится при 6,33 м. д.

Лактам VI восстановлен алюмогидридом лития. Поскольку восстановление  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений гидридами металлов обычно не приводит к насыщению C=C связей, продукт восстановления без выделения в чистом виде был далее восстановлен натрием в кипящем бутиловом спирте, что привело к образованию 2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидро-1H-нафт(1,2-d)азепина II, выделенного в виде гидрохлорида. Тонкослойная хроматография основания, регенерированного из гидрохлорида, показала наличие 2 изомеров со значениями Rf 0,25 и 0,41, отличными от таковых стереомерных 2,3,4,5,5а,6,7,11b-октагидро-1H-нафт(1,2-c)азепинов.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian-60» в  $\text{CDCl}_3$ ; внутренний эталон—тетраметилсилан.

*Оксимы 3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (IVа и Va).* Смесь 10 г (0,05 моля) кетона III, 3,9 г (0,056 моля) солянокислого гидроксиламина, 2,5 г (0,062 моля) едкого натра, 100 мл метанола и 50 мл воды оставлялась при комнатной температуре на 2 дня. Спирт частично удалялся, осадок отфильтровывался перекристаллизовывался из этилового спирта. Получено 2,3 г (21,5%) син-оксима, плавящегося при 179—180° (из горячего раствора) и 6,9 г (64,5%) анти-оксима с т. пл. 137° (после выпаривания фильтрата).

*син-Оксим (IVа).* Найдено %: С 78,75; Н 7,18; N 6,70.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Вычислено %: С 78,87; Н 7,04; N 6,55. ИК спектр:  $\nu$  3250—3300  $\text{см}^{-1}$  (ОН-группа). ПМР спектр:  $\delta$  7,8 м. д. (4H, мультиплет), 7,28 м. д. (1H, синглет), 3—2,1 м. д. (9H, мультиплет).

*анти-Оксим (Va).* Найдено %: С 78,69; Н 7,14; N 6,54.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Вычислено %: С 78,87; Н 7,04; N 6,57. ИК спектр:  $\nu$  3100—3300  $\text{см}^{-1}$ . ПМР

спектр:  $\delta$  7,8 м. д. (4Н, мультиплет); 6,9 м. д. (1Н, синглет), 3,2—2,3 м. д. (9Н, мультиплет).

*n*-Толуолсульфонаты син- и анти-оксимов (IVб и Vб). К охлажденному раствору 2,13 г (0,01 моля) оксима (IVа и Va) в 10 мл пиридина постепенно прибавлялся раствор 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлаорида в 5 мл пиридина так, чтобы температура смеси не поднималась выше 0°. Смесь при перемешивании оставлялась на 2 часа при 0°, затем вливалась в ледяную воду, содержащую 2 мл серной кислоты. Осадок отфильтровывался, промывался на фильтре несколько раз водой, затем небольшим количеством спирта.

*син*-Тозилат (IVб). Выход 3,4 г (92,7%), т. пл. 104—5°. Найдено %: N 4,02; S 8,90. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS. Вычислено %: N 3,81; S 8,71.

*анти*-Тозилат (Vб). Выход 3,1 г (84,5%), т. пл. 123—124°. Найдено %: N 4,14; S 8,55. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NS. Вычислено %: N 3,81; S 8,71.

*Лактам* (VI). Смесь 3,4 г (0,009 моля) тозилата IVб в 70 мл метанола и 7 мл воды кипятилась на водяной бане 2 часа. Тозилат почти полностью растворился. Раствор отфильтровывался, метанол частично отгонялся, остаток сливался в холодную воду, содержащую 2 г едкого натра. Выделившееся масло было принято в эфир, эфирный раствор промывался водой и высушивался. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, закристаллизовалось при растирании с гексаном. Перекристаллизацией из смеси хлороформ-петролейный эфир получено 1,8 г (91%) кристаллов кремового цвета с т. пл. 155—156°. ТС хроматография (окись алюминия III степени активности, гептан—ацетон—спирт, 3:1:0,1): R<sub>f</sub> 0,73. Найдено %: C 78,57; H 7,47; N 6,85. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO. Вычислено %: C 78,87; H 7,04; N 6,57. ИК спектр:  $\nu$  1630 (C=C сопряж.) 1660 (СО амидн.), 1605 и 3050 (бенз. ядро), 3220 см<sup>-1</sup> (NH амидн.). УФ спектр (спирт):  $\lambda_{\max}$  275 (lg  $\epsilon$  4,16),  $\lambda_{\min}$  237 м $\mu$  (lg  $\epsilon$  3,63). ПМР спектр:  $\delta$  7,63 м. д. (4Н, мультиплет); 6,33 м. д. (1Н, синглет), 3,2—2 м. д. (9Н, мультиплет).

Тозилат Vб при кипячении в метаноле не растворился. При обработке, описанной выше, получено 1,7 г вещества, плавящегося при 135—137° и не дающего депрессии с оксимом Va.

2,3,4,5,5а,6,7,11b-Октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепин (II). К раствору 1,5 г (0,04 моля) алюмогидрида лития в 50 мл эфира при перемешивании постепенно прибавлялся раствор 1,5 г (0,007 моля) лактама VI в 10 мл диоксана, 5 мл анизолла и 15 мл эфира. Смесь кипятилась 18 час., затем обрабатывалась обычным способом. Выделено 1,2 г сырого продукта. К кипящему раствору 1,2 г вещества в 60 мл бутилового спирта прибавлялось 4,6 г (0,2 г-ат) натрия. Смесь кипятилась 2 часа, затем бутиловый спирт отгонялся с паром, остаток обрабатывался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался. После отгонки растворителя осталось масло (0,7 г), дающее 2 пятна при ТС хроматографировании: R<sub>f</sub> 0,25 и R<sub>f</sub> 0,41 (гептен—ацетон—спирт, 3:1:0,1). Найдено %: C 82,87; H 9,56; N 6,50. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N. Вычислено %: C 83,58; H 9,45; N 6,96.

Гидрохлорид (из эфира), т. пл. 73—5°. Найдено %: Cl 14,57.  
 $C_{14}H_{20}NCl$ . Вычислено %: Cl 14,84.

2,3,4,5,5a,6,7,11b-04SUԱՀԻԴՐՈ-1H-ՆԱՎԹ(1,2-d)-ԱԶԵՊԻՆ

Ա. Փ. ԲՈՅԱԿԽՉՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Կ. Ս. ԼՈՒՍԱՐԱՐՅԱՆ և **Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ**

Նախկինում ստացված ստերեոմեր օկտահիդրո-1H-նավթ(1,2-d)-ազեպինների կառուցվածքը հաստատելու նպատակով սինթեզված են նրանց իզոմեր 2,3,4,5,5a,6,7,11b-օկտահիդրո-1H-նավթ(1,2-d)-ազեպինները:

Ստացված միացությունների կառուցվածքները հաստատված են սին- և անտի-կառուցվածքով ելային օքսիմների ՊՄՌ սպեկտրների հիման վրա:

2,3,4,5,5a,6,7,11b-OCTAHYDRO-1H-NAPHTH(1,2-d)-AZEPINE

A. P. BOYAKHCHIAN, L. V. KHAZHAKIAN,  
 K. S. LUSSARARIAN and **G. T. TATEVOSSIAN**

The synthesis of 2,3,4,5,5a,6,7,11b-octahydro-1H-naphth(1,2-d)azepine has been described. The structure of this compound has been established by comparison of NMR spectra of starting oximes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 1000 (1971).
2. А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 44 (1973).
3. G. Slomp, W. J. Wechter, Chem. and Ind. 1962, 41.
4. C. W. Shoppe, M. J. Akhter, R. E. Lack, J. Chem. Soc., 1964, 3392.
5. C. W. Shoppe, R. E. Lack, R. N., Mirrington, L. R. Smith, J. Chem. Soc., 1965, 5868.
6. F. Kohen, Chem. and Ind., 1966, 1378.
7. T. Sato, H. Wavatsuka, K. Amino, Tetrah., 27, 5381 (1971).



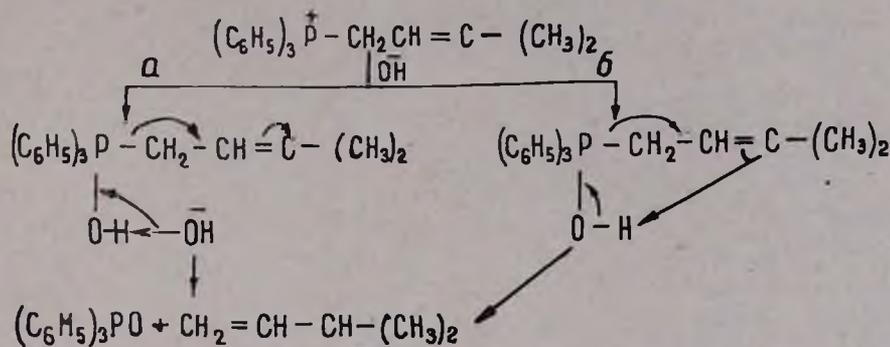


Схема (а) включает в себя тримолекулярную реакцию парафинового расщепления, протекающую с переносом реакционного центра на  $\gamma$ -углеродный атом. Согласно же схеме (б) промежуточное соединение с пятивалентным атомом фосфора претерпевает шестичленный электронный перенос. Выбор между этими двумя схемами, требующий кинетического изучения, нами пока не сделан.

Третий путь образования изоамилена через предварительную изомеризацию соли и последующее парафиновое расщепление нами исключается, т. к. согласно литературным данным соль трифенилпропенилфосфония образует исключительно бензол [1].

Сходная с расщеплением соли I картина наблюдалась и при щелочном расщеплении хлористого трибутил( $\gamma, \gamma$ -диметилаллил)фосфония (II). В качестве безфосфорных продуктов реакции получено 59,6% смеси триметилэтилена и изоамилена в соотношении  $\sim 6,5:1$ . Одновременно выделено 60% окиси трибутилфосфина.

Как и следовало ожидать, при переходе от солей с  $\gamma, \gamma$ -диметилаллильной группой к аналогично построенным солям с  $\gamma$ -метиалллильной группой со сравнительно обедненным электронами и стерически менее затрудненным  $\gamma$ -углеродным атомом выход алкена-2 резко падает, и одновременно повышается выход алкена-1. Так, при расщеплении солей III и IV получены бутен-2 и бутен-1 в соотношении  $\sim 3,5:1$  и  $3:1$  соответственно.

### Экспериментальная часть

**Синтез исходных соединений.** Трифенилфосфин и трибутилфосфин получены по прописям [2] и [3] соответственно; четвертичные фосфониевые соли—взаимодействием третичных фосфинов с соответствующими аллилгалогенидами аналогично получению бромистого трибутилаллилфосфония [4].

Для I найдено %: P 8,48; Cl 9,68.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{PCl}$ . Вычислено %: P 8,45; Cl 9,68. Т. пл. соли 219—220°. Для II найдено %: P 9,92; Cl 11,25.  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{PCl}$ . Вычислено %: P 10,11; Cl 11,55. Для III найдено %: P 8,43; Cl 10,07.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{PCl}$ . Вычислено %: P 8,79; Cl 10,07. Для IV найдено %: P 10,31; Cl 11,80.  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PCl}$ . Вычислено %: P 10,59; Cl 12,13.

*Расщепление солей под действием 25%-ного раствора едкого кали. Расщепление хлористого трифенил(γ,γ-диметилаллил)фосфония.* Смесь 16,5 г (0,045 моля) соли и 5,0 г (0,09 моля) едкого кали в 15 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлаждаемым до  $-80^{\circ}$ . Расщепление началось при температуре реакционной смеси  $45^{\circ}$  и продолжалось на кипящей водяной бане. В процессе расщепления к реакционной смеси несколько раз добавлялось небольшое количество воды, и от реакционной смеси отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника был отделен, соединен с содержимым змеевикового приемника, высушен и перегнан. Перегонкой получено 2,0 г (64,5%) вещества с т. кип.  $36-38^{\circ}/680$  мм, представляющего собой по данным газожидкостной хроматографии\* смесь триметилэтилена и изоамилена в соотношении  $\sim 9:1$ .

Из остатка в реакционной колбе выделено 8,8 г (70%) окиси трифенилфосфина с т. пл.  $153-154^{\circ}$ , не дающей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Найдено %: P 11,00.  $C_{18}H_{15}PO$ . Вычислено %: P 11,15.

*Расщепление хлористого трибутил(γ,γ-диметилаллил)фосфония.* Расщепление проводилось аналогично предыдущему при температуре реакционной смеси  $105-115^{\circ}$ . Из 11,2 г (0,036 моля) соли и 4 г (0,072 моля) едкого кали в 12 мл воды получено 60,7% смеси триметилэтилена и изоамилена (соотношение  $\sim 6,5:1$ ). Из фосфорных продуктов реакции выделено 5,2 г (59,6%) окиси трибутилфосфина с т. кип.  $138-140^{\circ}/1,5$  мм. Найдено %: C 66,07; H 12,38.  $C_{12}H_{27}PO$ . Вычислено %: C 66,05; H 12,35.

*Расщепление хлористого трифенил(γ-метилаллил)фосфония.* Расщепление проводилось аналогично предыдущему с той лишь разницей, что приемник соединялся с газометром. Из 5,6 г (0,019 моля) соли и 2,1 г (0,038 моля) едкого кали в 6,3 мл воды получено 300 мл (60%) газа, представляющего собой по данным газожидкостной хроматографии\* смесь бутена-2 и бутена-1 в соотношении 3:1. Из фосфорных продуктов реакции выделено 2,4 г (57,9%) окиси трифенилфосфина с т. пл.  $153-154^{\circ}$ .

*Расщепление хлористого трибутил(γ-метилаллил)фосфония. (III).* Расщепление проводилось аналогично предыдущему. Из 12,7 г (0,036 моля) соли и 4 г (0,072 моля) едкого кали в 12 мл воды получено 594 мл (63,5%) газа, представляющего собой по данным газожидкостной хроматографии смесь бутена-2 и бутена-1 в соотношении 3,5:1. Из фосфорных продуктов реакции выделено 5,1 г (65,2%) окиси трибутилфосфина с т. кип.  $138-141^{\circ}/1,5$  мм.

\* Хроматографическое разделение проводилось на колонке диаметром 4 мм, длиной 5 м, наполненной хезосорбом фракции 0,25—0,32 мм, пропитанной 10% 1,2,3-трис-β-цианэтоксипропаном. Температура колонки  $25^{\circ}$ , скорость газа-носителя—гелия 2 л/час.

Դ-Մեթիլալիլ ԿԱՄ Դ,Դ-ԳԻՄԵԹԻԼԱԼԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ  
ԱՂԵՐՈՒՄ ՊԱՐԱՖԻՆԱՑԻՆ ՃԵՂՔՄԱՆ ԱՆՈՄԱԼ  
ԸՆԹԱՆԱԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Գրականության տվյալների համաձայն տրիֆենիլպրոպենիլֆոսֆոնիումային աղի պարաֆինային ճեղքումն է բացառապես ֆենիլ խմբի հաշվին:

Ներկա աշխատանքում գտնված է, որ Դ,Դ-դիմեթիլ- և Դ-մեթիլալիլ խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերը, պարաֆինային ճեղքման նորմալ ալկեն-2 արգասիքների հետ միաժամանակ առաջացնում են ալկեն-1 անոմալ արգասիքներ: Օնթադրվում է, որ անոմալ արգասիքների առաջացումը ընթանում է ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխմամբ:

ON THE ANOMALOUS PROCESS OF PARAFFIN CLEAVAGE  
OF PHOSPHONIUM SALTS HAVING  $\gamma$ -METHYLALLYL AND  
 $\gamma,\gamma$ -DIMETHYLALLYL GROUP

M. Zh. HOVAKIMIAN, R. H. KHACHATRIAN, A. A. SIMONIAN and  
M. H. INJIKIAN

It has been found, that the phosphonium salts having  $\gamma,\gamma$ -dimethylallyl and  $\gamma$ -methylallyl groups cleave not only to the normal product (alkene-2) but to alkene-1. It is supposed, that the reaction proceeds with a transfer of the reaction centre.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. J. Brophy, K. L. Freeman, M. J. Gallagher, J. Chem. Soc., 1968, 2761.
2. «Синтетические методы в области металлоорганических соединений», вып. 8, 1947, стр. 23.
3. Пат. США, кл. 260—605, N 3414625 [РЖХ, 1970, 5Н 142п].
4. P. T. Keough, M. Gralson, J. Org. Chem., 29(3), 631 (1964).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  $\omega$ -ПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНАИ. С. БОШНЯКОВ, Р. К. ДЕМИРЧЯН, А. С. МАРГАРЯН  
и Г. Г. МАНУЧАРЯНВсесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 11 V 1971

Исследовано влияние солнечного света на растворимость  $\omega$ -полимера хлоропрена в различных растворителях. Установлено, что  $\omega$ -полимер, будучи помещен в дихлорэтан или винилацетат, при длительной выдержке на солнечном свете приобретает свойства пластичного растворимого полимера. Показано, что ИК спектр растворенного  $\omega$ -полимера хлоропрена идентичен ИК спектру  $\alpha$ -полихлоропрена.

Рис. 2, табл. 4, библиографических ссылок 8.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Образцы  $\omega$ -полимера, образующегося в процессе ректификации хлоропрена в производственных условиях, весом 10 г помещали в колбу из обычного стекла, заливали 200 мл винилацетата или дихлорэтана, закрывали пробкой, выдерживали в течение продолжительного времени при комнатной температуре в темноте, на свету без облучения прямыми лучами и при прямом освещении солнечными лучами. При этом происходило постепенное набухание  $\omega$ -полимера в растворителе. Облучение солнечным светом способствует ускорению набухания, а после продолжительной экспозиции приводит к растворению  $\omega$ -полимера. Этот эффект особенно ярко выражен при облучении прямыми солнечными лучами. Результаты этих опытов приведены в табл. 1. Количество растворившегося  $\omega$ -полимера определяли по следующей методике. Образец  $\omega$ -полимера вынимали из раствора и многократно промывали тем же растворителем, в котором он находился, высушивали до постоянного веса в вакууме при 40° и количество растворенного полимера определяли по разности между первоначальным и определенным весом образца. Кроме того, в конце опыта растворенный полимер осаждали из растворителя метиловым спиртом и после высушивания взвешивали.

Данные табл. 1 показывают, что при длительной выдержке  $\omega$ -полимера хлоропрена в винилацетате происходит его частичное растворение, а при облучении солнечным светом—полное.

Содержание хлора (39,4%) в растворенном полимере соответствовало содержанию его в исходном образце. Для предотвращения полимеризации винилацетата при облучении прямыми солнечными лучами его ежедневно заменяли свежей порцией.

Таблица 1

Влияние облучения солнечным светом на растворимость  $\omega$ -полимера в винилацетате

## Условия выдержки образца

	в темноте										на свету без облучения прямыми лучами									облучение прямыми солнечными лучами										
	0	8	17	24	31	38	42	55	86	112	0	8	17	24	31	38	42	55	86	112	0	8	17	24	31	38	42	55	86	112
Продолжительность, сутки	0	8	17	24	31	38	42	55	86	112	0	8	17	24	31	38	42	55	86	112	0	8	17	24	31	38	42	55	86	112
К-во полимера, перешедшее в раствор, %	0	16	25	27	32	35	41	53	57	60	0	32	51	60	66	67	69	71	89	96	0	75	100	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Растворимость структурированных различными путями полимеров хлоропрена при экспозиции их на свету без облучения прямыми лучами в течение 80 суток

Метод структурирования полимера	Содержание структурирующего мономера в сополимере, вес. %	Характер поперечных связей	$M_c$	Растворитель	К-во растворенного полимера, вес. %
Термовулканизация полихлоропрена при 150° в течение 60 мин	0	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \\ -C- \\   \end{array}$	5 · 10 <sup>6</sup>	Дихлорэтан	34
				Винилацетат	13
Сополимеризация с диизопропенилбензолом	2	$\begin{array}{c} -C(CH_3)-CH_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -C(CH_3)-CH_2- \end{array}$	7 · 10 <sup>4</sup>	Дихлорэтан	7
				Винилацетат	8
Сополимеризация с дивинилацетиленом	1	$\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\   \\ C \\     \\ C \\   \\ -CH-CH_2- \end{array}$	6,5 · 10 <sup>4</sup>	Дихлорэтан	7
				Винилацетат	10
Сополимеризация с метакриловой кислотой с последующим структурированием добавкой MgO	3	$\begin{array}{c} -C(CH_3)-CH_2- \\   \\ O=C-O \\   \quad \quad \quad   \\ O \quad \quad \quad O \\   \quad \quad \quad   \\ O=C-O \\   \quad \quad \quad   \\ O \quad \quad \quad O \\   \quad \quad \quad   \\ -C(CH_3)-CH_2- \end{array}$	1 · 10 <sup>4</sup>	Дихлорэтан	24
				Винилацетат	7

Для сравнения интересно было определить в идентичных условиях растворимость образцов полихлоропрена, структурированных различными путями и отличающихся химической структурой поперечных сшивок. Результаты этих опытов приведены в табл. 2, а для характеристики этих образцов приведены значения средних молекулярных весов отрезков цепей полимера между двумя поперечными связями ( $M_c$ ), определенными по методу Флори [1]. Сопоставление данных табл. 1 и 2 наводит на мысль, что структурообразование  $\omega$ -полимера имеет иной характер, чем у полимеров хлоропрена с поперечными сшивками. Эти данные согласуются с выводами Брейтенбаха [2] о том, что если в сшитых полимерах имеются поперечные сшивки за счет ковалентных связей, то в  $\omega$ -полимерах нет химического сшивания как такового, структурообразование носит чисто физический характер и осуществляется за счет клубковых переплетений макромолекул. Частичное растворение  $\omega$ -полимера хлоропрена в некоторых растворителях при длительной выдержке, по-видимому, является следствием разматывания этих клубков. Фотодеструкция ускоряет данный процесс и обуславливает полную растворимость  $\omega$ -полимера. Чарльзби [3] пришел к выводу, что фотодеструкция полиметилме-

такрилата в растворе бензола протекает в результате прямого действия света на полимер. Кардаш и Кронгауз [4] выдвинули предположение о том, что фотодеструкция полиметилметакрилата может протекать в результате взаимодействия полимера с радикалами, образующимися при облучении бензола. С этой точки зрения интересно было проверить влияние добавок веществ, являющихся акцепторами радикалов, на растворение  $\omega$ -полимера при его облучении.

В качестве таких добавок испытывали *n*-изобутилпирокатехин, *N*-нитрозодифениламин и фентиазин. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние некоторых соединений на растворимость  $\omega$ -полимера в винилацетате при выдержке в течение 112 суток (концентрация добавок — 0,5%)

Наименование	Количество полимера, перешедшее в раствор		
	выдержка в темноте	экспозиция на свету без прямого облучения	экспозиция на прямом солнечном свету
<i>n</i> -Изобутилпирокатехин	36	44	44
<i>N</i> -Нитрозодифениламин	35	42	43
Фентиазин	32	36	36
Контрольный образец	60	96	100

Анализ данных табл. 3 показывает, что соединения, являющиеся акцепторами радикалов, уменьшают количество полимера, переходящее в растворимое состояние при выдержке  $\omega$ -полимера хлоропрена как на солнечном свету, так и в темноте. Это может говорить о том, что помимо распутывания клубков полимера растворению его способствуют фотодеструкция и окисление. Аналогичное акцепторам радикалов влияние на растворимость  $\omega$ -полимера оказывают органические перекиси и гидроперекиси, что иллюстрируется данными табл. 4.

Таблица 4

Влияние добавок перекисей и гидроперекисей на растворимость  $\omega$ -полимера в дихлорэтано при экспозиции на свету без прямого облучения в течение 60 суток (концентрация перекиси 0,5%)

Наименование перекиси	Количество полимера, перешедшее в раствор, %	$\bar{M}_v$ растворимой части полимера
Гидроперекись диизопропенилбензола	22	87000
Гидроперекись дифенилэтана	18	68000
Перекись бензола	20	100000
Контрольный опыт без добавок	97	40000

\*  $\bar{M}_v$  определяли вискозиметрическим методом [5].

Превращение  $\omega$ -полимера хлоропрена под влиянием растворителей и солнечного света в растворимую форму позволило определить его структуру путем снятия ИК спектров. ИКС полимера, полученного путем облучения  $\omega$ -полимера в винилацетате, приведен на рис. 1. Для сравнения на рис. 2 приведен ИК спектр полихлоропрена, полученного путем полимеризации хлоропрена в эмульсии при  $40^\circ$  с применением Т-додецилмеркаптана в качестве регулятора молекулярного веса. Сопоставление этих спектров показывает их идентичность, за исключением того, что в первом спектре имеется полоса поглощения в области  $1770\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям группы  $\text{—C=O}$  [6] и обусловленная образованием карбонильных групп вследствие окисления полимера [7,8].

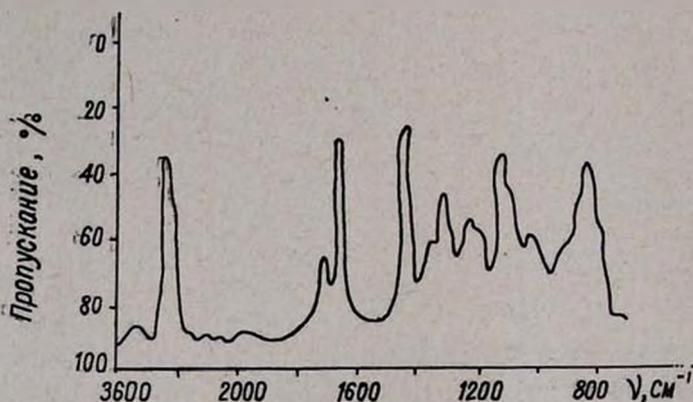


Рис. 1. ИК спектр полимера, полученного при растворении  $\omega$ -полимера хлоропрена в винилацетате на солнечном свете.

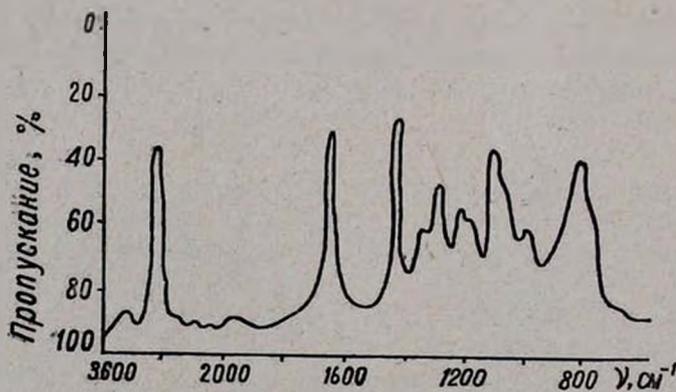


Рис. 2. ИК спектр  $\omega$ -полимера хлоропрена.

Идентичность спектров на рис. 1 и 2 говорит о том, что основным звеном  $\omega$ -полимера хлоропрена является 2-хлор-2-бутилен.

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ  $\omega$ -ԳՈԼԻՄԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ի. Ս. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎ, Ռ. Կ. ԴԵՄԻՐՉՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Գ. Գ. ՄԱՆՈՒՉԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է արևի ճառագայթների ազդեցությունը տարբեր լուծիչներում թլորապրենի  $\omega$ -պոլիմերի լուծելիության վրա: Պարզված է, որ վինիլացետատի և դիքլորէթանի մեջ տեղադրված  $\omega$ -պոլիմերը արևի ճառագայթների երկարատև ազդման հետևանքով ձեռք է բերում պլաստիկական և լուծվող հատկություններ, Յուլյց է տրված, որ լուծված  $\omega$ -պոլիմերի ԻԿ սպեկտրը համընկնում է  $\alpha$ -պոլիքլորապրենի սպեկտրի հետ:

Ստացված տվյալները խոսում են Բրիտենբախի պատկերացումների օգտին՝ որ  $\omega$ -պոլիմերներում քիմիական կարեր չեն առաջանում, կառուցվածքավորումը առաջանում է մակրոմոլեկուլների կծիկների խճճման հետևանքով:

STUDIES OF CHLOROPRENE  $\omega$ -POLYMER PROPERTIES

I. S. BOSHNIAKOV, R. K. DEMIRCHIAN, A. S. MARGARIAN and G. G. MANOUCHARIAN

The influence of sunlight on the solubility of chloroprene  $\omega$ -polymer is studied in various solvents.

It has been found that  $\omega$ -polymer when introduced in dichlorethane or vinylacetate exposed to sunlight becomes plastic and soluble. The IR spectrum of soluble chloroprene  $\omega$ -polymer is shown to be similar to that of  $\alpha$ -polychloroprene.

The obtained data support Brettenbachs concept that no chemical crosslinking is observed in  $\omega$ -polymer and structureforming occurs due to macromolecular coiling.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. D. Anderson, P. Covacic, Ind. Eng. Chem., 47, 171 (1955).
2. J. W. Brettenbach, O. F. Olaj, Chlmia, 22, 157 (1968).
3. A. Charlesby, D. K. Thomas, Proc. Roy. Soc., 289, 105 (1962).
4. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Высокомолекулярное соед., 4, 271 (1968).
5. А. М. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Првникова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Измоеннов, «Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весевого распределения полимеров», Изд. Химия, М.—Л., 1964.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 262.
7. Н. М. Кочарян, М. Е. Мовсесян, К. А. Асланян, ДАН Арм. ССР, 38, 11, 23 (1964).
8. И. Кеслер, В. Матиска, Я. Полачек, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, докл. и автореф., Изд. АН СССР, М., 1960.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИРОВАННЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ

Л. Х. СИМОНЯН, А. В. ГЕВОРКЯН, К. А. ТОРОСЯН и А. Ш. САФАРОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
 институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 5 V 1972

Исследованы характер МВР и параметры молекулярной неоднородности различных образцов хлорированных стереорегулярных каучуков—*цис*-1,4 (—96%) полиизопрен и натуральный каучук—в зависимости от условий их химической модификации. Установлено, что бимодальный характер МВР хлорированных стереорегулярных каучуков обуславливается, в основном, композиционной неоднородностью модифицированных макромолекул, представляющих собой сополимер со статистическим распределением превращенных в виниловые и основных диеновых звеньев в цепи.

Показано, что с изменением глубины химического превращения и молекулярного веса полученных полимеров меняются величина и характер максимума в спектре МВР. Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Полидисперсность высокомолекулярных веществ является важнейшей молекулярной характеристикой, в значительной степени определяющей механические и реологические свойства полимеров в блоке. При этом знание статистической (и геометрической) ширины молекулярно-весового распределения (МВР) оказывается весьма существенным также при анализе механизма образования или химической модификации полимерных молекул [1].

В научной литературе практически отсутствуют детальные исследования по молекулярным свойствам хлорированных стереорегулярных каучуков. Существующий экспериментальный материал по данному вопросу относится лишь к хлорированным полибутадиенам [2].

Настоящая работа посвящена исследованию характера МВР и количественной оценке полидисперсности различных хлорированных *цис*-1,4 (~96%) технических образцов полиизопрена в зависимости от условий их химической модификации на основе результатов фракционирования и нефелометрического (турбидиметрического) титрования разбавленных растворов полимеров.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлорирование полиизопрена 1,4-*цис* (~96%) конфигурации (ХСКИ) было проведено в 4—6%-ном растворе тетрахлорметана при постепенном повышении температуры от 20 до 74°. В качестве катализатора применен

азо-бис-изобутиронитрил; содержание хлора в конечном продукте 60—66 вес. %. Модифицированные таким образом полимеры были очищены многократным переосаждением из толуольных растворов метиловым спиртом и высушены в вакууме до постоянного веса. Для построения номограмм турбидиметрического титрования был использован образец ХСКИ с  $\bar{M}_w = 1,36 \cdot 10^5$ , расфракционированный на 12 узких фракций методом дробного осаждения метанолом из 1%-ного бензольного раствора. Молекулярные веса фракций были определены измерением интенсивности светорассеяния растворов в дихлорэтане ( $t=30^\circ$ ) на визуальной круговой нефелометрической установке при неполяризованном, монохроматическом пучке света с длиной волны  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$  [3]. Инкремент показателя преломления и оптическая постоянная для данной системы полимер—растворитель оказались равными соответственно:

$$\frac{dn}{dc} = 0,120 \quad \text{и} \quad N = 0,74 \cdot 10^{-7}.$$

Для сравнительно низкомолекулярных фракций значения молекулярных весов были определены на основе соотношения Марка-Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = 0,66 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,75}, \quad (1)$$

установленного нами для растворов ХСКИ в толуоле при  $20^\circ$  [4].

Значения молекулярных весов фракций, а также результаты препаративного фракционирования приведены в табл. 1

Результаты фракционирования ХСКИ

Таблица 1

№ фракции	Результаты фракционирования ХСКИ											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$W$	1,00	0,895	0,698	0,605	0,488	0,369	0,309	0,27	0,228	0,184	0,119	0,064
$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	2,52	1,85	1,6	1,41	1,25	1,06	0,82	0,69	0,60	0,48	0,354	0,166

Турбидиметрическое титрование сильно разбавленных растворов фракций ХСКИ, а также других хлорированных стереорегулярных каучуков было проведено на фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ. В качестве растворителя был использован толуол марки «особо чистый, сцинтилляционный»; осадитель—метанол марки «ч.д.а»—предварительно обезвоживался перегонкой над окисью кальция в атмосфере азота. Во избежание коагуляции полимера в бинарной смеси растворителей были использованы растворы с концентрацией  $c_1 \leq 2-2,5 \text{ мг/100 мл}$ . Растворы полимеров, растворитель и осадитель были очищены от механической грязи стеклянными фильтрами Шотта № 3 и 4.

Измерения зависимости оптической плотности  $D_2$  от объемной доли осадителя  $\gamma$  проводились при  $25^\circ$ . Исследование мутности растворов полимеров проводилось в диапазоне волн падающего света 4000—6000  $\text{\AA}$ . [5].

На рис. 1 приведены интегральная и дифференциальная кривые, построенные на основании результатов препаративного фракционирования и турбидиметрического титрования исходного образца ХСКИ. Как видим, корреляция обоих методов вполне удовлетворительна, о чем свидетельствуют также близкие значения молекулярных весов, полученные из непосредственного эксперимента светорассеяния и из геометрической картины МВР. Результаты исследования характера МВР и количественной оценки полидисперсности различных образцов хлорированных стереорегулярных каучуков в зависимости от условий их химической модификации представлены в табл. 2 и на рис. 2—4.

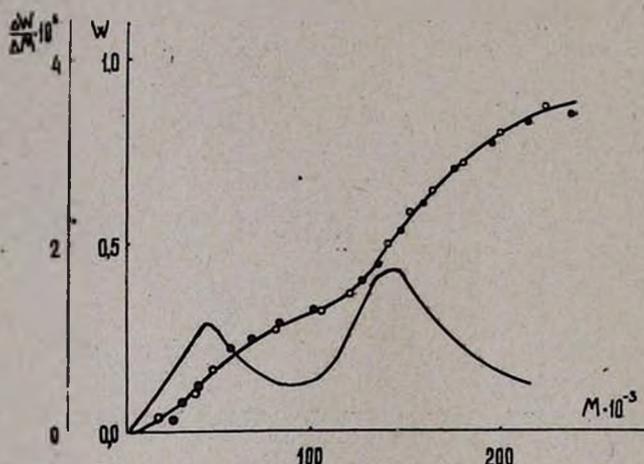


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые распределения исходного образца ХСКИ ( $\bar{M}_w = 1,36 \cdot 10^5$ ):  
 о — по результатам препаративного фракционирования;  
 ● — по турбидиметрическому титрованию.

Таблица 2  
 Молекулярно-весовые параметры различных образцов ХСКИ

Марка полимера	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$M_n$	$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1$
ХСКИ—10	37,6	34	28	0,2
ХНК—10	30	28	26	0,19
ХСКИ—20	59,5	56	49	0,22
ХНК—20	56	54	43	0,23
ХНК—40	83	74	54	0,53
ХСКИ—250	102	126	51	0,98
ХСКИ (калибр)	115	135	78,5	0,72

\* Из геометрической картины МВР.

\*\*  $U$  — параметр молекулярной неоднородности по Шульцу.

Для сравнения молекулярных характеристик приведены также результаты исследования хлорированных каучуков марки „Alloprenе“ и „Pergut“.

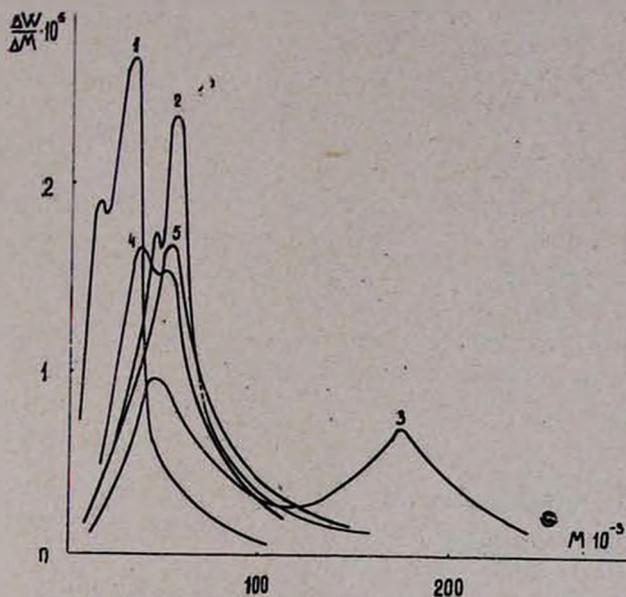


Рис. 2. Характер МВР хлорированных стереорегулярных образцов полиизопрена 1,4-*цис*-конфигурации: 1 — ХСКИ-10; 2 — ХСКИ-20; 3 — ХСКИ-250 и хлорированных стереорегулярных каучуков; 4 — „Alloprenе“; 5 — „Pergut“.

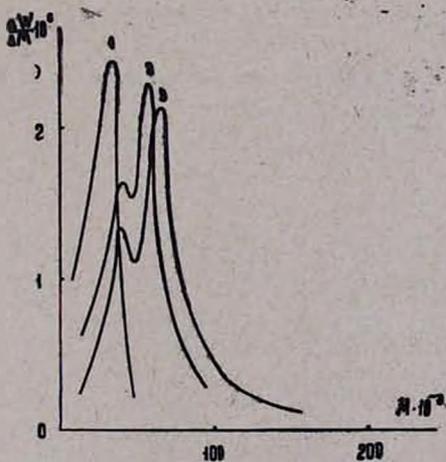


Рис. 3. Характер МВР хлорированных образцов натурального каучука: 1 — ХНК-10; 2 — ХНК-20; 3 — ХНК-40.

Бимодальный характер МВР хлорированных стереорегулярных каучуков обуславливается, в основном, механизмом химической модифика-

ции молекул диеновой цепочки. Макромолекулу хлорированного диена можно рассматривать как своеобразный сополимер, в цепях которого наряду с превращенными в винильные звеньями (с последующей их циклизацией [6, 7]) содержатся также фрагменты основной цепи полидиена.

В силу определенной хаотичности химического превращения данный сополимер, по-видимому, будет отличаться статистическим распределением звеньев цепи, композиционная неоднородность которой определяет появление двух максимумов в спектре МВР. При этом низкомолекулярный пик соответствует области с преобладающим содержанием винильных звеньев в цепи, а второй (высокомолекулярный) максимум—диеновых. Именно этим обстоятельством и объясняется слияние в один узкий максимум спектра МВР для образцов хлорированных каучуков при глубоких стадиях их превращения (до 66 вес. % Cl).

Дальнейшее увеличение молекулярного веса хлорированных каучуков приводит к разрешению максимумов с перемещением второго пика в высокомолекулярную область спектра МВР.

### ՔԼՈՐՎԱԾ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆՈՐԵՆ ԿԱՐԳԱՎՈՐՎԱԾ ԿԱՈՒՉՈՒԿՆԵՐԻ ՄՈՆԻԿՈՒԱՎՈՐՈՒՄԻ ՔՆՆՈՒՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Շ. ՍԱՖԱՐՈՎ

Ուսումնասիրված են քլորված տարածականորեն կարգավորված կաուչուկների՝ ցիս-1,4 (~96%) պոլիիզոպրենի և բնական կաուչուկի, մոլեկուլակշռային բաշխման (ՄԿԲ) բնույթը և մոլեկուլային անհամասեռության պարամետրերը պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման և տուրբիդիմետրիկ տիտրման, եղանակների հիման վրա՝ կախված քիմիական մոդիֆիկացիայի պայմաններից:

Հաստատված է, որ քլորված տարածականորեն կարգավորված կաուչուկների ՄԿ բնույթը հիմնականում պայմանավորված է մոդիֆիկացված մակրոմոլեկուլների կոմպոզիցիոն անհամասեռությամբ:

### MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION OF CHLORINATED STEREOREGULAR RUBBERS

L. Kh. SIMONIAN, A. V. GEVORKIAN, C. A. TOROSSIAN and A. Sh. SAFAROV

Molecular-weight distribution of a series of chlorinated stereoregular rubber [1,4-*cis* (~96%) polyisoprene and natural rubber] have been studied depending on the chemical modification by using fractionation and turbidymetric methods.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, Изд. Наука, М.—Л., 1965.
2. М. Takeda, R. Endo, V. Matsuura, J. Pol. Sci., 23C, 487, 1969.
3. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
4. А. В. Геворкян, Л. Х. Симомян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, Высокомол. соед., 16A, № 3, 1974.
5. В. И. Клекин, С. Ю. Щёголев, Высокомол. соед., 13A, 1919, 1971.
6. G. Kraus, W. B. Reynolds, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5621, 1950.
7. R. Allrot, L. Orsini, J. Chem. Phys., 49, 433, 1952.

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXVII. СИНТЕЗ 3-АЛКОКСИМЕТИЛ-4-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ  
 И ИХ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Г. М. ПОГОСЯН, Э. В. ВАНЯН, Л. М. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

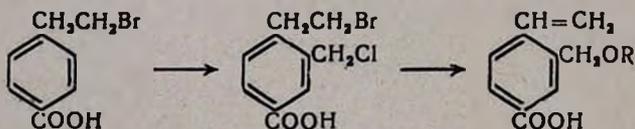
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 23 XI 1972

Синтезированы и охарактеризованы 3-алкоксиметил-4-винилбензойные кислоты и некоторые их производные.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

С целью получения водорастворимых биологически активных полимеров и сополимеров, а также изучения влияния различных заместителей на способность к полимеризации производных стирола и свойств полученных при этом полимеров нами предприняты синтез и полимеризация различных производных винилбензойных кислот [1]. В настоящей работе, исходя из 4-β-бромэтилбензойной кислоты, осуществлен синтез 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот и описаны некоторые производные одной из них по схеме



Исходная кислота получена окислением 4-β-бромэтилацетофенона гипобромидом натрия в растворе диоксана [2], хлорметилированием которой с помощью дихлорметилового эфира [3] была получена 3-хлорметил-4-β-бромэтилбензойная кислота. При взаимодействии последней с соответствующими спиртовыми растворами щелочи были синтезированы 3-алкоксиметил-4-винилбензойные кислоты. Действием хлористого тионила на 3-метоксиметил-4-винилбензойную кислоту и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида с аммиаком и метанолом были синтезированы амид и метиловый эфир указанной кислоты. Метиловый эфир 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты получен также из хлорангидрида 3-хлорметил-4-β-бромэтилбензойной кислоты действием щелочного метанола.

Синтезированные мономеры способны полимеризоваться\* как в присутствии, так и в отсутствии радикальных инициаторов.

\* Результаты исследования полимеризации будут опубликованы отдельно.

## Экспериментальная часть

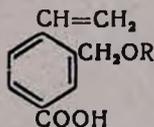
**3-Хлорметил-4-β-бромэтилбензойная кислота.** К охлажденной смеси 6,87 г (0,03 моля) 4-β-бромэтилбензойной кислоты и 5,18 г (0,045 моля) дихлорметилового эфира добавляли 35 мл конц.  $H_2SO_4$  так, чтобы температура смеси не поднималась выше 20°. Затем в течение 2 час. ее нагревали при 50° и оставляли при комнатной температуре несколько часов; смесь выливали в ледяную воду, отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 7,7 г (92,5%), т. пл. 145—146°. Найдено %: С 43,45; Н 3,85; (Вг+Сl) 41,09.  $C_{10}H_{10}BrClO_2$ . Вычислено %: С 43,27; Н 3,63; (Вг+Сl) 41,56.

**Хлорангидрид 3-хлорметил-4-β-бромэтилбензойной кислоты.** Смесь 10 г (0,036 моля) 3-хлорметил-4-β-бромэтилбензойной кислоты, 10,7 г (0,09 моля) хлористого тионила и 20 мл сухого бензола нагревали при 40—50° до прекращения выделения  $SO_2$  и  $HCl$ . Затем избыток хлористого тионила и бензол отгоняли под уменьшенным давлением, а остаток перегоняли в вакууме. Выход 7,4 г (69,2%) хлорангидрида; т. кип. 141—142°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,6051;  $d_4^{20}$  1,5775. Найдено %: С 40,41; Н 2,88; (Вг+Сl) 50,39;  $MR_D$  64,53.  $C_{10}H_9BrCl_2O$ . Вычислено %: С 40,57; Н 3,06; (Вг+Сl) 50,94;  $MR_D$  62,29.

**3-Алкоксиметил-4-винилбензойные кислоты.** Смесь 0,02 моля 3-хлорметил-4-β-бромэтилбензойной кислоты и раствора 0,08 моля едкого кали в 30 мл соответствующего спирта при перемешивании нагревали при 60—70° 4 часа. Затем спирт отгоняли при небольшом вакууме, остаток обрабатывали водой, водный раствор подкисляли соляной кислотой, отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из водного спирта (20%) и сушили на воздухе.

Физико-химические константы, выходы и анализы полученных 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот приведены в таблице.

Таблица



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %			
				С		Н	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$CH_3$	93,5	108	$C_{11}H_{12}O_2$	68,48	68,73	6,62	6,29
$C_2H_5$	81,1	97—98	$C_{12}H_{14}O_2$	69,58	69,88	6,83	6,84
$C_3H_7$	93,0	64—65	$C_{13}H_{16}O_2$	70,84	70,88	7,38	7,32
$C_4H_9$	75,0	57	$C_{14}H_{18}O_2$	71,78	71,76	7,79	7,74

*Хлорангидрид 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты.* Смесь 3,84 г (0,02 моля) 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты и 7,14 г (0,06 моля) хлористого тионила оставляли в колбе с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой при 20° на 60 час. После удаления избытка хлористого тионила остаток перегоняли в вакууме. Выход 6,1 г (77,3%) хлорангидрида; т. кип. 114—115°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5862;  $d_4^{20}$  1,2090. Найдено %: С 62,90; Н 5,42; Cl 16,36;  $MR_D$  58,35.  $C_{11}H_{11}ClO_2$ . Вычислено %: С 62,71; Н 5,21; Cl 16,83;  $MR_D$  55,45.

*Метиловый эфир 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты.* А. К смеси 5 г метилового спирта, 3 мл триэтиламина и 50 мл абс. эфира при охлаждении ледяной водой добавляли 4,2 г (0,02 моля) хлорангидрида 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты в 50 мл абс. эфира. На следующий день реакцию смесь отфильтровывали от солянокислого триэтиламина. Фильтрат промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и высушивали над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Выход 2,8 г (69,2%) метилового эфира; т. кип. 115°/1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5551;  $d_4^{20}$  1,1081. Найдено %: С 69,96; Н 6,61;  $MR_D$  59,60.  $C_{12}H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 69,88; Н 6,84;  $MR_D$  56,85.

Б. Смесь 5,92 г (0,02 моля) хлорангидрида 3-хлорметил-4-β-бром-этилбензойной кислоты и 3,92 г (0,07 моля) едкого кали в 30 мл метилового спирта при 60—70°, перемешивая, нагревали 4 часа. Затем спирт отгоняли, остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и высушивали над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Выход 2,9 г (70,5%) вышеописанного метилового эфира.

*Амид 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты.* Смесь 5,1 г (0,029 моля) хлорангидрида 3-метоксиметил-4-винилбензойной кислоты и 6 мл 25%-ного водного аммиака оставляли при 20° на ночь. Бесцветный осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, перекристаллизовывали из спирта и сушили на воздухе. Выход 3,5 г (75%) амида; т. пл. 143—145°. Найдено %: С 69,15; Н 6,66; N 7,71.  $C_{11}H_{13}NO_2$ . Вычислено %: С 69,08; Н 6,85; N 7,32.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Г. С. Колесников, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 418, 421 (1965); ЖОрХ, 6, 139 (1970); Высокомол. соед., 7, 707, 828 (1965); 9Б, 218 (1967); 12Б, 463 (1970).
2. E. Z. Fogelman, S. M. McIlvain, J. Am. Chem. Soc., 62, 1435 (1940).
3. М. М. Дашевский, Ю. Ф. Братковская, ЖПХ, 41, 2794 (1965).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.6+541.572.53

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
 ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

К. Н. НАЗАР, С. В. САЯДЯН и И. С. БОШНЯКОВ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 14 VI 1972

В литературе описаны полимеризации некоторых виниловых мономеров в присутствии хелатов металлов: метилметакрилата под влиянием ацетилацетоната меди и трихлорацетата аммония при 80° [1—3]. Указывается [2], что некоторые хелаты при концентрации 10<sup>-2</sup> моль/г являются активными инициаторами полимеризации стирола, а добавление ССl<sub>4</sub> к полимеризующейся системе сильно увеличивает скорость его полимеризации.

Нами проведена полимеризация хлоропрена в присутствии ацетилацетонатов разных металлов с добавкой триэтилалюминия.

*Реагенты.* Хлоропрен, содержащий стабилизатор, выдерживали в течение часа последовательно над хлористым кальцием и едким кали, перегоняли в токе очищенного азота и снова выдерживали над металлическим натрием в течение 30 мин. при температуре—5°. Триэтилалюминий (товарный продукт) использовали без дополнительной очистки. Бензол и *n*-гептан кипятили над металлическим натрием и перегоняли перед употреблением. Ацетилацетонаты металлов получали описанными методами [4].

Катализатор полимеризации готовили следующим образом: к растворителю при 20° добавляли ацетилацетонат металла (Ац. ац. Ме), а затем раствор триэтилалюминия (ТЭА). Смесь перемешивали в течение 20 мин.

Полимеризацию проводили при 50° в колбе, снабженной трубкой для подачи сухого и очищенного от кислорода азота, термометром, магнитной мешалкой и обратным холодильником с отводом, в течение 5 час. Полимеры очищали 5%-ным раствором соляной кислоты в метиловом спирте. Конверсию определяли в конце полимеризации по сухому остатку.

*Результаты опытов.* Ацетилацетонаты металлов, кроме солей железа, нерастворимы в растворителях. Между ТЭА и Ац. ац. Ме в растворах

бензола и *n*-гептана протекает химическая реакция с образованием осадка, по-видимому, нерастворимого диалкилалюминийацетилацетона. Такие соединения рассматриваются [5] как активные катализаторы полимеризации эпоксидов. Образование комплекса подтверждается данными по полимеризации в присутствии одного из компонентов; скорость полимеризации хлоропрена в *n*-гептане в присутствии ТЭА или Ац. ац. Ме в 10—15 раз меньше, чем в присутствии обоих компонентов, что видно при сравнении данных таблицы.

Таблица

Полимеризация хлоропрена под влиянием ацетилацетонатов металлов.

$[M]=6,52$ ;  $[ТЭА]=9 \cdot 10^{-2}$ ;  $[Ац. ац. Ме]=2,88 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Время полимеризации 5 час. при 50°

№ опыта	Катализатор	Бензол		<i>n</i> -Гептан	
		выход полимера, %	растворимость полимера в бензоле	выход полимера, %	растворимость в бензоле
1	Без катализатора	следы	.	следы	.
2	ТЭА	.	.	5	.
3	(Ац. ац.) <sub>2</sub> Cu	.	.	5	.
4	(Ац. ац.) <sub>2</sub> Fe	4	.	7	.
5	(Ац. ац.) <sub>2</sub> Co+ТЭА	60	растворимый	30	растворимый
6	(Ац. ац.) <sub>3</sub> Al+ТЭА	7	.	5	.
7	(Ац. ац.) <sub>2</sub> Mn+ТЭА	16	.	8	.
8	(Ац. ац.) <sub>3</sub> Cd+ТЭА	7	.	7	.
9	(Ац. ац.) <sub>2</sub> Cu+ТЭА	35	.	28	частично растворимый
10	(Ац. ац.) <sub>3</sub> Fe+ТЭА	60	частично растворимый	80	нерастворимый
11	(Ац. ац.) <sub>3</sub> Fe+ТЭА	60	.	80	.

Из данных таблицы видно, что скорость полимеризации хлоропрена и свойства полученных полимеров зависят от природы металла. Так, скорость полимеризации в присутствии ацетилацетонатов железа приблизительно в 10 раз больше, чем в присутствии ацетилацетоната кадмия.

Изменение природы растворителя приводит к незначительному изменению скоростей полимеризации (кроме опыта № 5) и свойств полученных полимеров.

Механизм полимеризации нами не изучен и для его выяснения ведутся дальнейшие исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Bamford, G. C. Eastmond, J. A. Rippon, *Frans. Faraday Soc.*, 59, 2580 (1963).
2. E. G. Kasting, H. Naarmann, H. Reiss, C. Barding, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 4, 322 (1965).
3. С. Н. Bamford, D. J. Lind, *Chem. and Industry*, № 38, 1627 (1965).
4. Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Б. А. Кренцель, *Комплексные металлоорганические катализаторы*, Изд. Химия, М., 1969, стр. 81.
5. J. Kuntz, W. Kroll, *J. Pol. Sci.*, A-1, 1601 (1970).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+542.921+661.185.233+547.313.2

О ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНА ИЗ ТРИФЕНИЛФОС-  
 ФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С  $\beta$ -БРОМ,  $\beta$ -АЛКОКСИ-  
 ИЛИ  $\beta$ -АРОКСИЭТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

В ходе работ по изучению щелочного расщепления фосфониевых соединений нами было найдено, что бромистый трифенил- $\beta$ -бромэтилфосфоний [1] под действием 2 н раствора едкого натра наряду с другими продуктами реакции образует этилен с выходом  $\sim 31\%$ . Для образования этилена из соли I возможны две следующие схемы реакции:

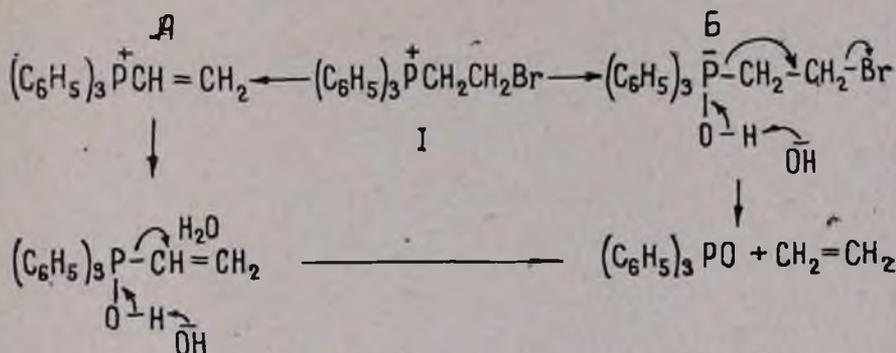


Схема А включает в себя дегидробромирование с промежуточным образованием соли с винильной группой. Согласно же схеме Б минерализация брома и образование этилена происходят синхронно, в результате атаки гидроксильного иона по фосфору.

Для выяснения пути образования этилена нами была получена трифенилвинилфосфониевая соль II и изучено ее поведение по отношению к 2 н раствору щелочи. Выход этилена составил при этом всего 7,9%. Полученные данные свидетельствуют о том, что образование этилена в рассматриваемых условиях происходит если не исключительно, то в основном по схеме Б.

Следует отметить, что щелочное расщепление бромистого трифенилвинилфосфония изучалось Шуттом и Трипеттом [1]. Авторы нашли, что под действием 2 н раствора щелочи эта соль претерпевает перегруппировку с миграцией фенильной группы и образованием двуокиси тетрафенил-1,2-этилендифосфина. Безфосфорные продукты реакции ими не изучались.



**ГУРГЕН ТИГРАНОВИЧ ТАТЕВОСЯН**

Армянская химическая наука понесла тяжелую утрату. Полный творческих сил ушел из жизни видный ученый, химик-органик, член-корреспондент АН Армянской ССР, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Арм. ССР, член КПСС с 1947 г. Гурген Тигранович Татевосян.



Г. Т. Татевосян родился 20 июня 1906 г. в Тифлисе, в семье врача. Высшее образование получил в Ереване, окончив в 1929 г. юридический факультет Государственного университета, а в 1933 г.—химический факультет Педагогического института. В том же году начал работу лаборантом, затем лекционным ассистентом на кафедре органической химии Ереванского политехнического института. В 1936—1939 гг. проходил аспирантуру Армянского филиала АН СССР в ИОХ АН СССР под руководством академика Б. А. Казанского, занимаясь изучением закономерностей каталитической гидрогенизации непредельных соединений с арильными заместителями при двойной связи и фульвенов в присутствии платинового и палладиевого катализаторов. Успешно защитив в начале 1940 г. диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, Гурген Тигранович вернулся в Ереван и работал в Химическом институте АрмФАН-а СССР сначала ученым секретарем, а затем—старшим

научным сотрудником. В годы Великой Отечественной войны Гурген Тигранович сражался в рядах Красной Армии. После ранения и демобилизации из рядов армии в августе 1943 г. вновь приступил к работе в Химическом институте АН Арм. ССР, где работал до 1955 г. вначале старшим научным сотрудником, а затем заведующим сектором органического синтеза. С конца 1955 г. и до конца жизни работал в Институте тонкой органической химии.

В Химическом институте Гургеном Тиграновичем были выполнены по разработанной им же схеме интересные исследования в области серно-кислотного гидролиза непредельных соединений, содержащих атом хлора при двойной связи, приведших к установлению механизма этой реакции и выявлению ее синтетического значения, с получением с хорошими выходами ненасыщенных кетонов, кетокислот, замещенных  $\beta$ -циклогексенов и полициклических соединений фенантренового, хризенового, бензфенантренового и бензантраценового рядов. Эти исследования легли в основу нескольких кандидатских и докторской диссертации самого Гургена Тиграновича, успешно защищенной в 1956 г.

В ИТОХ Гургеном Тиграновичем проводились систематические исследования по синтезу и изучению физиологически активных гетероциклических соединений индольного ряда, в частности—биогенных аминов группы триптамина, некоторых алкалоидов группы рутекарпина и гортиамина, а также их структурных аналогов. Некоторые из синтезированных препаратов в настоящее время проходят клинические испытания в качестве препаратов против тяжелых нервных заболеваний.

Г. Т. Татевосян является автором свыше ста научных работ, в том числе монографии «Ангидрониевые основания  $\beta$ -карболинового ряда».

Наряду с научной деятельностью Гурген Тигранович в течение длительного времени много сил и времени отдавал активной общественной работе в системе Академии наук—являлся ученым секретарем Отделения физико-математических, естественных и технических наук, членом редколлегии и заместителем редактора «Известий» (хим. науки) АН, главным редактором «Армянского химического журнала», членом бюро отделения химических наук АН Арм. ССР, принимал деятельное участие в редактировании и издании научных трудов и сборников ИТОХ «Синтезы гетероциклических соединений», а также в научной и общественной жизни ИТОХ, возглавлял Государственную комиссию по приему выпускных экзаменов на химическом факультете университета, где на протяжении ряда лет читал лекции.

Будучи высококультурным, эрудированным ученым с глубокой теоретической подготовкой и большим опытом экспериментальной работы, Г. Т. Татевосян вырастил и воспитал плеяду высококвалифицированных специалистов, работающих во многих научных учреждениях и на промышленных предприятиях республики.

Где бы ни работал Гурген Тигранович, всюду он приносил атмосферу благожелательности и высокоую культуру, всегда отличался требова-

тельностью к себе и к другим, скромностью, снискав уважение коллектива и химической общественности.

Заслуги Г. Т. Татевосяна высоко оценены правительством—он награжден орденом «Знак почета» и тремя медалями, ему присвоено звание заслуженного деятеля науки Армянской ССР.

Гурген Тигранович Татевосян являл собой образец кристально честного человека, настоящего подвижника науки, преданного своей Родине гражданина. Таким он и останется навсегда в сердцах всех знавших его.

Հ Ո Ւ Վ Ա Մ Ն Ն Ր Ի 8 Ա Ն Կ

ԸՆԳԵԱՆՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԱ

Աշխիսանյան Ջ. Մ., Խաչատրյան Մ. Ս., Ազատյան Վ. Վ. — $H_2 + O_2 + C_3H_8$ խառնուրդների բոցավառման երկրորդ սահմանին մոտ պրոպանի ծախսվելու մասին . . . . .	4—265
Ազատյան Վ. Վ., Խաչատրյան Մ. Ս., Պարսամյան Ն. Ի. — Ջրածնի պրոպանով արգելակվող այրման մեխանիզմի մասին . . . . .	5—349
Ալշուքյան Ա. Հ., Ասատրյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ա. Շ., Մանտիկյան Մ. Հ. — Սիլիկազելի վրա նստեցրած $Pt - Au$ ազոտըրցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրություն . . . . .	5—373
Ալշուքյան Ա. Հ., Մելքումով Մ. Ա. — $Ni/SiO_2$ կատալիզատորների սլատրաստման ջերմաստիճանի և ջրածնի ծախսվելու արագության ազդեցությունը նրանց ակտիվության վրա . . . . .	12—979
Առաքելյան Թ. Ա., Քեղորսձե Գ. Ա. — Ատրակցիոն փոխազդումը սնդիկի էլեկտրոդի վրա երկու օրգանական նյութեր համատեղ ազոտըրվելիս . . . . .	2—91
Ավոյան Հ. Լ. — Մոլեկուլների կոնֆորմացիան և ֆիզիկոլոլիական ակտիվությունը I II. $-16^\circ$ ստորակուրայով բխ-ամոնիումային միացություններ . . . . .	1—17
Ավոյան Հ. Լ., Առաքելովա է. Թ., Հարությունյան է. Հ. — Մոլեկուլների կոնֆորմացիան և ֆիզիկոլոլիական ակտիվությունը VI. $\alpha$ -Դիֆենիլքսացախաթթվի Դ-դիէթիլամինապլուպիլային էսթերի հիդրոբոմիդի ռենտգենաստրուկտուրային հետազոտություն . . . . .	9—713
Ավոյան Հ. Լ., Ավոյան Թ. Ս. — Սուկցինիլիոլինի կոնֆորմացիան լուծույթում . . . . .	2—98
Բաբայան Հ. Գ., Ջրյան Գ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Անեմյան Օ. Հ., Անդրեսայան Ջ. Թ. — Ազոտաթթվական-ծծմբաթթվական լուծույթներից ծծմբային գազով սելենի վերականգնման կինետիկայի ուսումնասիրություն . . . . .	5—356
Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Բսլայան Մ. Ա. — Կատիոնների ազոտըրվելը նատրիումի հիդրոմետաիլիկատի բյուրեղների մակերեսին . . . . .	5—364
Բեյլերյան Ն. Մ., Ավագյան Ա. Կ., <b>Չալքիկյան Հ. Հ.</b> — Գիէթիլամինաէթանոլի ազդեցությունը վինիլացետատի ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված պոլիմերացման կինետիկայի վրա . . . . .	8—619
Բեյլերյան Ն. Մ., Նդոյան Թ. Վ., Կնյազյան Լ. Բ. — Մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային լուծույթներում տրիէթանոլամինի ներկայությամբ վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկան . . . . .	12—985
Բեյլերյան Ն. Մ., Նդոյան Թ. Վ., Մարմարյան Գ. Ա. — Վինիլացետատի պոլիմերում մեթանոլային և ջուր-մեթանոլային հոմոգեն լուծույթներում . . . . .	6—442
Բեյլերյան Ն. Մ., Մելիք-Սեհանջանյան Լ. Գ. — Բենզոլի միջավայրում բուտիլամինի, դի-ն-բուտիլամինի և բենզոլիլի գերօքսիդի ներկայությամբ 2,2,6,6-տետրամեթիլ-4-օքսիպիպերիդին-1-օքսիլ կայուն ռադիկալի սպառման կինետիկայի ուսումնասիրություն . . . . .	9—707
Բեյլերյան Ն. Մ., Ողաբաշյան Բ. Ա., <b>Չալքիկյան Հ. Հ.</b> — Երրորդային բուտիլի հիդրոգերօքսիդ-արիէթիլամին և երրորդային բուտիլի հիդրոգերօքսիդ-պիպերիդին համակարգերով հարուցված ազիլամիդի պոլիմերման կինետիկան և մեխանիզմը . . . . .	10—805

Գրիգորյան Ֆ. Հ. — ԵՊՌ մեթոդով շիթում ասարական ևեակցիաները կինետիկայի ուսումնասիրության մեթոդիկա . . . . . 3—164

Լաչատրյան Մ. Ս., Ազատյան Վ. Վ. — Բարի օքսիդի վրա ջրածնի առժմաների հետեւող հեղուկացման հիմնական կինետիկական օրինակափոխությունները գազային ֆազում բնագործի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում . . . . . 7—525

Մամյան Ա. Ն., Բաբերյան Ա. Մ. — Կաթազալիչիչ—սաթրուլ համատեղ պոլիմերի էֆեկտիվ դիպուլ մոմենտի կախումը բազազրուկությունից և ջերմաստիճանից և համատեղ պոլիմերի բազազրուկությունից . . . . . 2—103

Մամյան Ա. Ն., Բաբերյան Ա. Մ., Քենեյան Ե. Մ. — Վերաբերվող շիթումները կախումը ջերմաստիճանից և համատեղ պոլիմերի բազազրուկությունից . . . . . 6—449

Մառնիշյան Ա. Ա., Կազարյան Գ. Ա. — Հեղուկների հետ դիպուկաբանությունների փոխազդման մեխանիզմի մասին . . . . . 12—991

Մինասյան Վ. Թ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Բորաթթվով և կալիումի բրոմիդով մշակված անոթներում ազոտի օքսիդներով հարուցված մեթանի օքսիդացման ևեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրություն . . . . . 3—187

Մկրյան Տ. Գ., Հովհաննիսյան Կ. Տ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ամինների հետ առժային ջրածնի և թթվածնի ասարական ևեակցիաների ուսումնասիրություն . . . . . 1—8

Մուշեղյան Ա. Վ., Ալիև Ռ. Բ., Միրզոյան Ս. Վ. — Ացետիլենային սպիրտների հոնֆորմացիոն հատկությունների ուսումնասիրությունը Իհ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով . . . . . 6—437

Շահինյան Ա. Ա. — Խառնուրդների վրա, շղթայի փոխանցման առկայությամբ, իոնական պոլիմերացմամբ ստացված պոլիմերի մոլեկուլա-կշռային բաշխումը . . . . . 6—504

Շահինյան Ա. Ա. — Իոնական պոլիմերացմամբ, ևեակցիայի դանդաղ հարուցման և արդելակման առկայությամբ ստացված պոլիմերների մոլեկուլա-կշռային բաշխումը և միջին մոլեկուլային կշիռները . . . . . 7—596

Շահինյան Ա. Ա. — Խզման միջոցով շղթայի փոխանցման (ՊՇՓ) ևեակցիայի ազդեցությունը, ստացվող պոլիմերի միջին պոլիմերման աստիճանների և մոլեկուլա-կշռային բաշխման վրա . . . . . 10—793

Շահինյան Ա. Ա., Մելքոնյան Լ. Գ., Արզումանյան Մ. Ա. — Բարձրկոնցենտրիկ պոլիբրուրպրենային լատեքսի սինթեզի օրինակափոխությունների մասին . . . . . 11—887

Շահնազարյան Ի. Վ., Դանդախյան Տ. Մ., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Բողջայուման երկրորդ և երրորդ սահմանների միջև ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ևեակցիայի կինետիկական ուսումնասիրություններ . . . . . 3—182

Չալիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Բենզոլի միջավայրում տրեթիլամինը և ամինասպիրտները բենզոլի գերօքսիդով օքսիդացնելիս սաթրուլի, վինիլացետատի, մեթանոլի և հեքսանի հավելուցներից բլջային էֆեկտի կախվածություն մասին . . . . . 7—531

Չալիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Քեմիլոմիներացնեցիայի մեթոդով բենզոլի միջավայրում մի քանի ամինների դիցիլոհեքսիլգերօքսիդիկարոնատով (ԴՅԿԳ) օքսիդացման կինետիկայի և այդ համակարգում հավելությունների ազդեցությունը բլջից ռադիկալների ելքի ուսումնասիրություն . . . . . 8—625

**Չալիկյան Հ. Հ.**, Մարտիրոսյան Ա. Հ., Վարդապետյան Օ. Հ. — Զրուսմ Բ-դիէթիլամինաէթանոլի հետ երրորդային բուալիչիդրոգերօքսիդի կոմպլեքսազոյացման ևեակցիան . . . . . 4—269

**Չալիկյան Հ. Հ.**, Մխիթարյան Ս. Լ., Բեյլերյան Ն. Մ., — Պերիդինի ազդեցությունը զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկայի վրա Գուզալիչի Պ. Պ., Քամայան Ռ. Մ. — Բարձր մածուցիկություն ունեցող և ոչ բուրբեղային պինդ նյութերի մակերևութային լարվածության և օրգանական կրկնակի լուծույթների մակերևութային լարվածության ջերմաստիճանային գործակցի հաշվում . . . . . 2—109

Պուլգաչեիչ Պ. Պ., Քամայան Ռ. Մ. — Կրկնակի լուծույթների բազադրիչների ազ-  
տորման հաշվում . . . . . 5—360

Սերգեև Պ. Վ., Մանուստայան Վ. Գ., Տաժիրաև Շ. — Կալցիֆերոլի (Վիտամին D<sub>2</sub>)  
մասն-սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություն . . . . . 1—9

Վիլյանգուկի Յա. Ե., Մարտիրոսյան Վ. Հ. — Քլորաջրածնով ջրոմիտային հանքա-  
քարերի ընտրողական ըլորման կինետիկան . . . . . 11—881

Անօրգանական և անօրգանական քիմիա

Աբրահամյան Ա. Ա., Բալյան Մ. Ա. — Օրգանական միացություններում ածխածնի  
և ջրածնի միկրոտորման ժամանակ CO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ի և կալիումի պերմանգանատի  
ջերմային քայքայման արգասիքի համատեղ օգտագործում, որպես այրման  
կատալիզատորներ և կլանիչներ . . . . . 5—363

Բաբայան Հ. Գ., Ղափանցյան Է. Ե., Հարությունյան Մ. Գ., Հակոբյան Ջ. Ա. —  
200°C-ում Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O համակարգի լուծելիության ուսումն-  
ասիրություն . . . . . 6—467

Բաբայան Հ. Գ., Մխիթարյան Ռ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Շահնազարյան Ա. Ա. —  
Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>—CuSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O և Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>—CuSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O համակար-  
գերում (25°C) լուծելիության ուսումնասիրություն . . . . . 4—283

Բաբայան Հ. Գ., Մխիթարյան Ռ. Ս., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա., Ղամբարյան Ս. Գ. —  
Ռուբրիկումի, ցեզիումի և լանթանի բարդ ֆտորիդներ պարունակող սիս-  
տեմների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություն: I. Cs<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—Cs<sub>2</sub>LaF<sub>6</sub>  
սիստեմի հալման դիագրամ . . . . . 2—114

Բաբայան Հ. Գ., Ջրյան Գ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Անեմյան Օ. Հ., Անդրեասյան  
Ջ. Ռ. — Մծմբային զազի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը աղոտա-  
ծծմբական լուծույթներից սելենի վերականգնման պրոցեսի վրա: I . . . . . 3—203

Բաբայան Ս. Ա., Կուստանյան Կ. Ա., Գյոզակյան Ջ. Ա. — Ալյումինիումի տիտա-  
նատի (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) հիման վրա գոյացող պինդ լուծույթների դիսոլուսիոնային  
ուսումնասիրություն . . . . . 7—549

Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Բալյան Մ. Ա. — Իդրոսոլային փոխ-  
նակություն և ազոտրման հետազոտում Na<sub>2</sub>[SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O—համա-  
տարակշռված լուծույթ համակարգում . . . . . 4—274

Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Բալյան Մ. Ա. — Հիդրոմետալիզատի  
բյուրեղների մակերեսին ալյումինիումի ներկայությունը կալցիումի ազ-  
ոտրվելու հետազոտություն . . . . . 6—456

Սդիկյան Ռ. Ս., Գայբակյան Գ. Ս. — Հազվագյուտ տարրերի ջրոմատոգրաֆիա  
թղթի վրա: Ոսկու(III), սելենի(IV) և տելուրի(IV) զատումը և նույնպե-  
նացումը արիլոն Բ պարունակող լուծույթներում . . . . . 11—909

Քառայան Վ. Մ., Աստատյան Ժ. Մ. — Հիմնային ներկայությունով անտիմոնի  
էքստրակցիայի մեխանիզմի մասին . . . . . 2—124

Քառայան Վ. Մ., Գայբակյան Ա. Գ. — Ռենիումի էքստրակցիոն-արտոբրցիոմետ-  
րիկ որոշումը հիմնային ներկ ախրիֆլավինով . . . . . 10—812

Քառայան Վ. Մ., Գրիգորյան Լ. Ա., Միրզայան Յ. Վ., Սարգսյան Ժ. Վ. — Թալիումի  
էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշում ախրիֆլավինի կիրառումը . . . . . 12—896

Քառայան Վ. Մ., Միրզայան Յ. Վ. — Մերկուրոազ-բրոմիդ-մեթիլային կանաչ  
հիմնային ներկայություն-էքստրակցիոն համակարգում էքստրակցիայի  
առանձին հասկանությունների մասին . . . . . 11—903

Քառայան Վ. Մ., Միրզայան Ջ. Ա. — Բրոմպալազատի էքստրակցիան մեթիլե-  
նային կառույցով . . . . . 9—720

Քառայան Վ. Մ., Մուշեղյան Լ. Կ. — Ռուգանիդի հետ պերոքսիդային փոխազդան  
ուսուցիչային վրա պղնձի(II) և երկաթի(II) իոնների կատալիտիկ ազդեցու-  
թյան մասին . . . . . 2—118

Քառայան Վ. Մ., Շապոռնիկովա Գ. Ն., Հանարյան Գ. Ս. — Երկաթի(III) և  
պղնձի(II) ամպերոմետրիկան որոշում մերկուրոնիտրատով . . . . . 1—25



Ավետիսյան Ա. Ա., Հակոբյան Գ. Գ., Հակոբյան Ա. Գ., Դանդայան Մ. Տ. — Հետազոտութուններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: XVIII. 4-Կարբէթօքսի-Ց, Ց-արիալիլ-Ց-զինիդրոպիրոն-2-ների ռեակցիան ջրային ամինների հետ . . . . . 6—477

Ավետիսյան Ա. Ա., Հակոբյան Գ. Գ., Հակոբյան Ա. Գ., Դանդայան Մ. Տ. — Հետազոտութուններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: XIX. 4-Կարբօքսի-Ց-մեթիլ-Ց, Ց-զիալիլ-Ց, Ց-զինիդրոպիրոն-2-ների ազբերի ստացումը և նրանց շերտային քայքայումը . . . . . 11—935

Ավետիսյան Ա. Ա., Մանգասարյան Մ. Ա., Դանդայան Մ. Տ., Թաղևոսյան Գ. Ն., Մացոյան Ս. Գ. — Ուսումնասիրութուններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: VIII. Ց-բենզոլիլ-ձձ-բուտենոլիդների սինթեզ 2-կետոսպիրտների հենցիդիքացոխաթթվի էսթերի կոնդենսումով . . . . . 7—581

Ավետիսյան Ա. Ա., Մանգասարյան Մ. Ա., Դանդայան Մ. Տ., Մացոյան Ս. Գ. — Հետազոտութուններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: XI. Ց-Ացետիլ-ձձ-բուտենոլիդների ռեակցիան առաջնային ամինների հետ . . . . . 8—659

Ավետիսյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս., Դանդայան Մ. Տ. — Հետազոտութուններ չհազեցած Գ-լակտոնների բնագավառում: XV. Վինիլային մոնոմերների հետ տեղակալված ձձ-բուտենոլիդների համատեղ պոլիմերացում . . . . . 4—295

Աղաջանյան Ց. Ն., Աբլաբաբյան Հ. Խ., Վլասենկո Է. Վ., Գասպարյան Ա. Ա. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ: III. Տեղական անզգայացուցիչ նյութերի մնացորդներ պարունակող պոլի- և համատեղ պոլիպեպտիդների սինթեզ . . . . . 5—388

Աղաջանյան Ց. Ն., Համբոյան Կ. Լ. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ: II. Գոլիպեպտիդների բխ-(2-բլորէթիլ)ամիդներ և N,N-բխ-(2-բլորէթիլ)-հիդրազիդներ . . . . . 2—135

Աղաջանյան Ց. Ն., Համբոյան Կ. Լ., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Չաչոյան Ա. Ա. — Կենսաբանորեն ակտիվ պոլիմերներ: IV. Մի քանի ցիտոտոքսիկ խմբեր պարունակող պոլիպեպտիդների սինթեզ և հակաուռուցքային ակտիվության ուսումնասիրութուն . . . . . 6—666

Աղբալյան Ս. Գ., Ռեզվալիսին Ա. Ի., Գրիգորյան Գ. Վ., Ստեփանյան Ա. Ա. — Երկրորդային ենամինների ռեակցիոնունակության կորբերացրոն ՊՄՌ սպեկտրներում ք-պրոտոնի տեղաշարժի հետ . . . . . 13—1001

Արշակունի Ռ. Գ., Գաբրիլյան Գ. Ա., Գուրիկ Վ. Ա. — Գազային ֆազում զանվող ջրոտարների պտաստոված համատեղ պոլիմերացումը պոլիէթիլենին Գ-նառաջայթման ազդեցության տակ . . . . . 4—311

Արսենյան Հ. Բ., Առաքելյան Ս. Վ., Դանդայան Մ. Տ. — Տեղակալված Գ-վալերալալտամների մի քանի փոխարկումներ . . . . . 11—939

Արսենյան Հ. Ի., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Առաքելյան Ս. Վ., Դանդայան Մ. Տ. — 2-Ալիլիլ-Ց-օքսի-Գ-վալերալալտամների փոխադրումը էթիլենդիամիդի հետ . . . . . 10—832

Բաբբյան Ա. Ա., Նսայան Հ. Տ. — Ց-Նիտրո-4-օքսի- և Ց-Նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլբլորէթիդների փոխարկումները: VI. Սուլֆոբլորէթիդների ռեակցիան Ց-Նիտրո-4-օքսիբենզիլային սպիրտի և նրա ամոնոլաների հետ . . . . . 2—141

Բաղանյան Շ. Հ., Մխիթարյան Գ. Ռ. — Չհազեցած միացութունների ռեակցիաները: VIII. Տուռնկոնալ տեղակալված ացետիլենային կարբինոյները սիզմատրոպ վերախմբավորումների ռեակցիաներում . . . . . 8—649

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Կ. Լ. — Չհազեցած միացութունների ռեակցիաներ: IX. Կարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդների միացում լծորդված ենիններին . . . . . 9—733

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Կ. Լ. — Չհազեցած միացութունների ռեակցիաներ: X. Կարբոնաթթուների անհիդրիդների և հալոգենանհիդրիդների միացումը 2-բլորբուտադիենին: Ց-Գլոր-1, Ց-հեքսադիեն-5-օնի մի քանի փոխարկումներ . . . . . 10—817

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Կ. Լ. — Չհազեցած միացութունների ռեակցիաներ: XIII. Հալոգեն պարունակող զինային կետոնների սինթեզ և փոխարկումներ . . . . . 11—925

Բաղդասարյան Հ. Բ., Բաղայան Կ. Ս., Մարգարյան Ս. Մ., ԻճԵԻԿյան Մ. Հ. —  
Տրբբուստիլըրի փոխազդեցութունը ՚, ՚-դիմեթիլալիլամինների հետ . . . 11—920

Բաղդասարյան Հ. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Բաղայան Կ. Ս., ԻճԵԻԿյան Մ. Հ. —  
Տրբբուստիլըրանի փոխազդեցութունը ՚, ՚-դիմեթիլալիլ խումբ պարու-  
նակզ և թերմների հետ . . . 10—855

Բաղդասարյան Ռ. Վ. — Պոլիքսիդայրենի միջին մոլեկուլային կշռի մոլեկուլա-  
կշռային և ճյուղավորվածութունը ազդեցութունը նրա վուլկանիզացիայի  
ֆիզիկա-մեխանիկական և շահագործման հատկութունների վրա . . . 10—880

Ռոշնյակով Ի. Ս., Դեմիրեյան Ռ. Կ., Մարգարյան Ա. Ս., Մանուչարյան Գ. Գ. —  
Քլորապրենի օ-պոլիմերի ուսումնասիրութուն . . . 12—1034

Ռոյախյան Ա. Փ., Քաղևոսյան Գ. Տ. — N-Տեղակալված որանս-(1H)-2,3,4,5,6,7,  
8,9,11-օկտանիդրոնավթ(1,2-Շ)ազեպիններ . . . 1—44

Ռոյախյան Ա. Փ., Խամակյան Լ. Վ., Լուսարարյան Կ. Ս., **Քաղևոսյան Գ. Տ.** —  
2,3,4,5,6,7,11-Օկտանիդրո-1H-նավթ(1,2-d)ազեպին . . . 12—1026

Ռոյախյան Ա. Փ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Քաղևոսյան Գ. Տ. — Բազմակորիզ կետոն-  
ներ: XIII. Ստերոիդեր 3-կետո-ՅH-1,2,3,4,4a,9a-հեքսանիդրոֆլուորեններ 11—944

Գաբրիելյան Գ. Ս., Պալայան Հ. Լ. — Ինդոլի ածանցյալներ: XXXVII. Ֆուրանի  
օդակով ինդոլային միացութունները սինթեզ . . . 9—788

Գյուլի-Քևսյան Հ. Ս., Պապոյան Լ. Ս., Քաղևոսյան Գ. Տ. — Տեղակալված 6-դիալ-  
կիլամինա-2-հեքսիններ . . . 10—837

Գրիգորյան Ռ. Գ., Անդրեասյան Գ. Հ., Երոյան Գ. Հ., Մուշեղյան Ա. Վ. — Ցե-  
լուլոզի պատվաստված համատեղ պոլիմերի սինթեզ վինիլացետատ-ջուր-  
ապրեն բինար խառնուրդի օգտագործմամբ . . . 3—248

Գևորգյան Գ. Ա., Պետրոսյան Լ. Մ., Փանկևանյան Մ. Ց., Վլասենկո Է. Վ., Էդիլ-  
յան Ա. Ս., Մեջրյան Հ. Լ. — Ամինակետոնների ածանցյալներ: X. α-(պ-Ակ-  
օքսիֆենիլ)-β-ամինապրոպիոֆենոններ . . . 7—584

Դանիելյան Վ. Հ., Բարխուդարյան Վ. Գ., Մացոյան Ա. Գ. — Հիդրօքսիլ և կարբ-  
օքսիլ պարունակող պոլիմերների կառուցվածքը լուծույթներում: IV. Պո-  
լիդիմեթիլվինիլթիոկլավաբենոլի ացետատ-մետակրիլատթու պատվաստ-  
ված համատեղ պոլիմերի ստացումը և հատկութունների ուսումնասի-  
րութունը . . . 2—129

Դանիելյան Վ. Հ., Բարխուդարյան Վ. Գ., Մացոյան Ա. Գ. — Հիդրօքսիլ և կարբ-  
օքսիլ պարունակող լուծույթում գտնվող պոլիմերների կառուցվածքի  
ուսումնասիրութուն: V. Տարբեր լուծիչներում դիմեթիլվինիլթիոկլավ-  
կարբենոլ—մետակրիլատթու ստատիստիկական համատեղ պոլիմերի չզբ-  
բրված չափաների ուսումնասիրութուն . . . 4—316

Դովլարյան Վ. Վ., Ավետիսյան Ֆ. Վ. — Պետիցիդների սինթեզ: սիմ-Հիդրօզե-  
նա-բիս-դիթիոկլավաբենոլթի արգելի, տեղակալված դիթիոկլավաբենոլ-  
թի և ըլորացետոնիտրիլի փոխազդումը . . . 3—240

Դովլարյան Վ. Վ., Ավետիսյան Ֆ. Վ. — Պետիցիդների սինթեզ: 2-Քիոն-4-իմի-  
նա(օքսո)-1,3-թիազոլիդինիլ-3-քսացետատթու և նրա ալկիլային էս-  
թերները . . . 6—494

Դովլարյան Վ. Վ., Խաչատրյան Ն. Խ. — Հեքսիցիդների սինթեզ: 2-Քլոր-4-ալկիլ-  
(դիալկիլ)ամինա-6-α-(մեթիլ- և կարբօքսիմեթիլ)հիդրօզինա-սիմ-արեա-  
զիններ . . . 5—406

Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքիլյան Ռ. Հ., Ալավերդյան Է. Գ. — Ացետո-, ըլորացետո-  
և արիլօրացետոնիտրիլների հարաբերական ալկիլութունները էպիքլոր-  
հիդրինի հետ կատիոնային մեխանիզմով համատեղ պոլիմերիկա . . . 8—881

Զալինյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Դանդայան Մ. Տ. — α-Ակիլ-α-(α-օքսիէթիլ)-  
զլուտամարթուների սինթեզ և նրանց փոխարկումները . . . 10—827

Զալինյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Քոբոզյան Ա. Մ., Դանդայան Մ. Տ. — α-Ակ-  
իլ-α-ացետիլաթատթուի դիէթիլէսթերների սինթեզ և նրանց փոխար-  
կումներ . . . 13—1015

Քորոսյան Կ. Ա., Ոսկանյան Է. Ս., Մկրյան Գ. Մ., Կարապետյան Ն. Գ. — *Պուլի-  
մերենի քիմիական փոխարկումները* II. Յարածանոթին կարգավորված  
սինթետիկ իզոպրենային կաուչուկի քլորելու կինետիկան . . . . . 5—413

Իսպիրյան Ռ. Մ., Ջաքարյան Ռ. Պ., Մարտիրոսյան Ֆ. Ա., Բաբայան Վ. Լ. — *Ալ-  
կիլքլորմեթիլթերենների միացում 2-քլոր-3-մեթիլլուտադիենին . . . . .* 12—1010

Իրադյան Մ. Ա., Հարոյան Հ. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — *2-(4-լալոդիզենիլ)-2-իմի-  
դազոլիններ . . . . .* 10—850

Խաչատրյան Ռ. Հ., Ալվազովա Ռ. Հ., Իճեիկյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — *Հետա-  
զոտությալաններ ամինների և ամոնիումային ազերի բնագավառում:  
α-Ցեղակալված α,β-չհազեցած խմբի մասնակցությամբ վերախմբավորման-  
նեղքման սեակցիա . . . . .* 8—654

Կալրիկյան Մ. Հ., Ներսեսյան Ն. Հ., Հարոյան Հ. Ա. — *Պերիմիդինի ածանցյալ-  
ներ*, XXX. 1,3-բիս-(պ-Ալկոքսիբենզիլ)բարբիտուրաթթուներ . . . . . 11—950

Հարոյան Հ. Ա., Գրիգորյան Լ. Ա., Կալրիկյան Մ. Հ. — *Պերիմիդինի ածանցյալներ,  
XXXII. Մի քանի 4-սուլֆանիլամիդապերիմիդիններ . . . . .* 12—1020

Հարոյան Հ. Ա., Իրադյան Ն. Ս. — *Տրիպոլի և Թիոդիպոլի նոր ածանցյալների  
սինթեզ . . . . .* 6—499

Հարոյան Հ. Ա., Խաչատրյան Ք. Ա. — *Օ-(3-Քլոր-4-մեթոքսիբենզիլ)- և Օ-(3-  
քլորկրոտիլ)հիդրօքսիլամինների սինթեզը և մի քանի սեակցիաները . . . . .* 9—758

Հարոյան Հ. Ա., Կրամեր Մ. Ս. — *Պերիմիդինի ածանցյալներ*, XXX. Քիմիդա-  
նյուլթի հետ մի քանի մոնո- և դիքլոր-5-(պ-ալկոքսիբենզիլ)պերիմիդին-  
ների սեակցիայի ուսումնասիրություն . . . . . 5—402

Հարուրյուկյան Լ. Ս., Արաբաբյան Է. Յու., Մնացականյան Վ. Հ. — *Ալկալոիդների  
կառուցվածքի ձևափոխում*: VIII. Ցեղակալված N-(բենզոլիօքսիլալիլ)-  
անաբազինների և β-(5-մեթիլամինոպենտեն-1-իլ)պերիդինների սինթեզ 1—59

Հակոբյան Ա. Մ., Սահակյան Ա. Մ., Սաֆարյան Ա. Ա. — *Մալեիմանիդիդի հետ  
6-մեթիլ- և 6-ֆենիլ-3,4-դիքլոր-2-պիրոլինների դիենային սինթեզի ուսում-  
նասիրություն . . . . .* 9—747

Հակոբյան Լ. Ա., Գևորգյան Ս. Բ., Մատուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — *Հիմնական  
չլթյալում դիացետալինային խմբավորումներով լուծելի պոլիամինների  
սինթեզ . . . . .* 11—854

Հակոբյան Լ. Ա., Մատուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — *Բուտադիոլ-1,4-ի և նրա  
դիացետատի պոլիմերացումը պղնձի ազերի պիրիդինային կոմպլեքսների  
ներկայությամբ . . . . .* 12—1006

Հակոբյան Լ. Ա., Հովակիմյան Է. Վ., Մատուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — *Ացե-  
ալինային պոլիմերների սինթեզ Մանիլի սեակցիայով . . . . .* 9—743

Հակոբյան Պ. Ռ., Հովսեփյան Ք. Ռ., Հարոյան Հ. Ա. — *Գուանիդինի ածանցյալներ,  
XV. 3-Քլոր-4-ալկոքսիբենզիլամիններ և գուանիդիններ . . . . .* 3—234

Հովակիմյան Մ. Ժ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Սիմոնյան Ա. Ա., Իճեիկյան Մ. Հ. — *Դ-Մե-  
թիլալիլ կամ Դ-դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող ազերում պարաֆի-  
նային նեղքման անոմալ ընթանալու մասին . . . . .* 12—1030

Հովսեփյան Ք. Ռ., Նիկոլաևա Ի. Ն., Ստեփանյան Ն. Օ., Հարոյան Հ. Ա. — *N'-Մե-  
թիլ-N'-(4-ալկոքսիբենզիլ)բիզուանիդների սինթեզ . . . . .* 1—30

Հովսեփյան Ք. Ռ., Պետրոսյան Ա. Ա., Հարոյան Հ. Ա. — *Գուանիդինի ածանցյալ-  
ներ*, XVI. Ալկիլված 4-ալկոքսիֆենիլացետոնիտրիլների և տեղակալված  
գուանիդինների սինթեզ . . . . . 10—843

Մարտիրոսյան Գ. Ք., Ղազարյան Հ. Յ., Մխարյան Ս. Օ. — *Յ,Դ-Չադեցած ամին-  
ների սինթեզ և փոխարկումներ*, XVI. Ալիմինների ալկիլում իզոպրենոլ  
Մացոյան Ս. Գ., Գյոզայան Ջ. Ի., Սահակյան Ալբ. Ա., Հակոբյան Լ. Ա. — *Վինիլ-  
ացետալինային և իզոպրոպենիլացետալինային ալկոհոլների պրոպագրիլա-  
յին եթերների ներմուկուլային արոմատացում . . . . .* 3—215

Մացոյան Ս. Գ., Գյոզայան Ջ. Ի., Սահակյան Ալբ. Ա., Հակոբյան Լ. Ա. — *Վինիլ-  
ացետալինային ալկոհոլների տեղակալված պրոպագրիլային եթերների  
ներմուկուլային արոմատացում . . . . .* 10—822

Մեսրոպյան է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Նղիկյան Մ. Գ., Դանդայան Մ. Ց. — Տեսարանիդրոֆուերանի նոր ածանցյալներ: Յ-Քլորոտեսարանիդրոֆուերի-7-բլորիդրոտիլացետոցապետաթթվի էթիլէթերի սինթեզ և նրա քիմիական փոխարկումները . . . . . 8—683

Մկրյան Գ. Մ., Ղափանյան է. Ս., Պիր-Բուղաղյան Ս. Պ., Նազարյան Ա. Ա. — Չեզոքացած ռադիկալներ պարունակող էթերների քիմիա: XXIV. Քլորմեթիլէթիլէթերի միացումը ՎՂ-դիմեթիլալկենին: 2-էթոքսիմեթիլ-3-մեթիլբուտադիեն-1,3 . . . . . 6—473

Մնացականյան Վ. Հ., Հարությունյան Լ. Ս., Աղաբաբյան է. Յուս. — Ալիլալդենների կառուցվածքի ձևափոխում: VII. Հուպինանի և էպիլուպինանի ածինածանցյալների սինթեզ . . . . . 4—325

**Մնջոյան Ա. Լ.**, Բաղայան Վ. Ս., Սամադուրովա Ա. Գ., Կարապետյան Ա. Ն., Մարգարյան է. Ա. — Հետազոտութիւններ իզոքերոմանի բնագավառում: II. N-Ալկիլպիպերիդին-3-սպիրո-1'-իզոքերոմանների սինթեզ . . . . . 7—591

**Մնջոյան Ա. Լ.**, Բաղայան Վ. Ս., Սաղաթիբրով Ա. Ն., Սամադուրովա Ա. Գ. — Հետազոտութիւններ իզոքերոմանի ածանցյալների շարքում: I. Իզոքերոման-1-կարբոնաթթվի մի քանի ածինաէթերներ և N-սեղակալված ածինամեթիլիզոքերոմաններ . . . . . 6—486

Մնջոյան Հ. Լ., Գասպարյան Օ. Ս. — Երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալներ: XXXVIII. Երկհիմն կարբոնաթթուների մորֆոլինաէթիլալդին էթերներ . . . . . 6—481

Մնջոյան Հ. Լ., Կևորգյան Գ. Ա. — Ածինակետների ածանցյալներ: IX. Մեթիլէթիլիդրոտիլ հետ Մաննիթի սեպտայի արգասիքների մասին . . . . . 3—320

Մնջոյան Հ. Լ., Ղազարյան Ս. Ա. — Ածինաթթուներ և պեպտիդներ: VI. Գլիցերին և L-վալերիկթերինի β-դիմեթիլամինաէթիլէթերներ . . . . . 5—395

Մնջոյան Հ. Լ., Դափաղանյան Ջ. Հ. — Ածինաթթուներ և պեպտիդներ: XI. N-պ-Ալիլոքսիբենզոլիդիլիդիլիդիլների, նրանց էթիլ և β-դիմեթիլամինաէթիլ-էսթերների սինթեզ . . . . . 8—675

Մնջոյան Հ. Լ., Մկրտչյան Ա. Տ., Հակոբյան Ն. Ս. — Երկհիմն թթուների ածանցյալներ: XXXVII. α-(պ-Ալիլոքսիբենզիլ)զլուտամարիդիլները . . . . . 4—300

Շիրոյան Յ. Ռ., Ավետյան Վ. Ք., Տոլմայան Ա. Գ. — Ինզոլի ածանցյալներ: XLII. 3-Ալկիլ-0-մեթոքսի-13b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,12,13b-օկսանիդրոդինզոլ(2,3-ա)-իինոլիդիլներ . . . . . 2—147

Պապայան Հ. Լ., Բաղոյան Հ. Ա. — Ինզոլի ածանցյալներ: 1-Բենզիլիինզոլիլ-3-մեթիլիդրոնեմալոնաթթվի կալիումի ցիանիդի հետ փոխազդման պրոզոկառ . . . . . 4—306

Պիրջանով Լ. Շ., Աղիկյան Ա. Ա., Մարգարյան է. Ա. — Արիլալկիլ ածինների ածանցյալներ: V. Մի քանի սեղակալված ֆենիլէթիլամինների և 2-արիլալկիլալուսոլիդիլների սինթեզ . . . . . 9—751

Պիրջանով Լ. Շ., Աղիկյան Ա. Ա., Պապայան Լ. Ս., Մարգարյան է. Ա. — Իզոքերոնոլիների ածանցյալներ: IX. N-Տեղակալված 1-մեթիլ-6,7-դիմեթոքսի-1,2,3,4-սեստրանիդրոդինզոլիներ և նրանց չօդակալված համանմանները . . . . . 8—667

Պողոսյան Ս. Հ., Թերզյան Ա. Գ., Բակունց Օ. Ի., Թաղևսյան Գ. Ց. — Ինզոլի ածանցյալներ: XLIII. 2(3)-Քլոր-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-օկսանիդրո-13H-բենզ(ց)ինզոլ(2,3-ա)ինզոլիդիլ և 2(3)-քլոր-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-դեկահիդրոդինզոլ(1,2-ա)ինզոլ(2,3-ց)ալդիլներ . . . . . 2—153

Ռաշիդյան Լ. Գ., Հովհաննիսյան Գ. Բ. — Իզոդինզոլիների ածանցյալներ: VI. N-(ա-Գիլալիլամինալկալիլ)-0-քլոր-ցիտ-3a,4,7,7a-սեստրանիդրոդինզոլիներ . . . . . 1—52

Ռեազովա Լ. Վ., Նրիբեկյան Մ. Ի., Մնացականյան Վ. Հ. — Տերեփոկի Centaurea squarrosa Willd բույսի բուսաքիմիական անալիզ . . . . . 9—775

Սիմոնյան Լ. Ս., Գևորգյան Ա. Վ., Թորոսյան Կ. Ա., Սաֆարով Ա. Շ. — Քլորված տարածականորեն կարգավորված կառուցվածքների մոլեկուլա-կլադային բաշխման ուսումնասիրութիւն . . . . . 12—1040

Սեզրյան Ֆ. Խ., Փափազյան Ն. Հ., Մկրյան Գ. Մ. — Օբզանական ռեակցիաների կինետիկան և օպտիմալ պայմանների որոշում: 1. Իզոպրենի հիդրոբլորման կինետիկան և 1-քլոր-3-մեթիլբլորումեն-2-ի ստացման օպտիմալ պայմանները . . . . . 7—563

Վարդանյան Ս. Հ., Նորավյան Ա. Ս., Ավետյան Լ. Հ., Մկրտչյան Հ. Գ. — 4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիետարահիդրօկլեբանների և 4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիդիպերիզինների սինթեզ . . . . . 3—327

Քիրամիջյան Կ. Գ., Իննիկյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — Հիդրօգիտիումային աղերի վերախմբավորում կծու կալիումի և ֆենիլիթիոլումի ազդեցությամբ: Ցաբածական գործոնի դերի մասին . . . . . 9—739

Օրդյան Մ. Բ., Ավետիսյան Ռ. Վ., Գրիգորյան Վ. Ս., Էյդուս Յա. Տ. — Հիդրոկարբուլիօքսիման ռեակցիաներ: VII. Կսթերների սինթեզ հեքոն 1-ից՝ մրջնաթթվի և մեթանոլի օգնությամբ, ֆոսֆորաթթվական կատալիզի պայմաններում . . . . . 9—727

**Քիմիական սեխնուղգիտ**

Ռեազյան Ա. Ա., Գրիգորյան Բ. Ս., Շահնուգարյան Ռ. Գ. — Կրիոլիտա-կավահոդային հալույթի էլեկտրոլիզի մասնակ կաթոզային ալյումինիումի կոնցենտրացիոն պոլյաբեզադիտի մասին . . . . . 1—65

**Կարճ հաղօգումներ**

Ազատյան Վ. Վ., Անդրեևա Ն. Ս., Ինքեզարովա Ս. Ի., Ներսեսյան Լ. Ա. — Ատոմային ջրածնի հետ ածխածնի օքսիդի ռեակցիայի կինետիկայի մասին . . . . . 11—959

Ալչուշյան Ա. Հ., Սեյբումով Վ. Ա. — Մրջնաթթվատից Ու-մետաղական կատալիզատորների ջերմաստիճանի և ջրածնի ծավալային արագության ազդեցությունը նրանց ազդիվության վրա . . . . . 4—333

Աղբսլյան Ս. Գ., Նշանյան Ա. Հ. — Ազրոլեինի հետ դիմեդոնի ենամինների փոխազդման մասին . . . . . 6—513

Ալվազովա Ռ. Ա., Խաչատրյան Ռ. Ա., Իճեիկյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — Բուտին-2-իլային խմբի հետ միասին α-էթիլալիլային կամ պրոպադիլային խմբի հետ α-մեթիլկրոտիլային խումբ պարունակող շոբրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքում . . . . . 7—805

Առաքելյան Ն. Մ., Հայկազյան Է. Ա. — Էթիլենքլորիդների էլեկտրաքիմիական ֆտորման մեխանիզմի մասին . . . . . 5—419

Բաբայան Ա. Ա., Սսայան Հ. Տ. — 3-Նիտրո-4-օքսի- և 3-Նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդների փոխաբեկումները: VII. Դիկաբրոնաթթուների էթերների սինթեզ . . . . . 4—337

Բարխուդարյան Վ. Գ., Սարդարյան Ա. Ս., Դանիելյան Վ. Հ., Մացոյան Ս. Գ. — Հիդրօքսիլ- և կարբօքսիլ պարունակող լուծույթներում գտնվող պոլիմերների հետազոտություն: VI. Ազրեզացիան և ջրածնային կապը պոլիդիմեթիլվինիլէթիլենիլկաբբինոլի լուծույթներում . . . . . 5—423

Բոյաջյան Վ. Կ., Սայադյան Ա. Գ., Հովսեփյան Ս. Ս., Դադոյան Վ. Ա. — Հեղուկ-գոլորշու համասարակշռությունը քաղախալքհեդ-վինիլֆորմիտ-վինիլացետատ համակարգում . . . . . 6—515

Բոշնյակով Ի. Ս., Նազար Գ. Ն., Սայադյան Ս. Վ. — Քլորապրենի պոլիմերացումը կոմպլեքսային կատալիզատորների ներկայությամբ . . . . . 8—686

Գրիգորյան Գ. Վ., Աղբսլյան Ս. Գ. — N,N'-Պոլիմեթիլեն-բիս-ինդոլների սինթեզ . . . . . 11—962

Հովհաննիսյան Է. Ս., Սսայան Հ. Տ. — Դիսուլֆոքլորիդների փոխաբեկումներ: VI. Անիլինի և 2-բուտեն-1,4-դիսուլֆոքլորիդների ռեակցիայի հարթի շոբրը . . . . . 9—781

Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Դ., Հովհաննիսյան Է. Բ. — 20°C-ում Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> . . . . . 10—863

Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Դ., Հովհաննիսյան Է. Բ., Սսայանյան Է. Ա. — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O համակարգի ուսումնասիրություն . . . . . 6—510

Մանուսաջյան Վ. Գ. — Ֆոսֆամիդի մասս-սպեկտրոմետրիկ անալիզ . . . . . 1—70

Մխիթարյան Ռ. Ա., Աղամյան Ռ. Խ., Մանուկյան Ա. Ա., Մելքոնյան Ա. Մ. — Կադ-  
միումի բրոմիդի իզոթերմիկ լուծելիությունը ամիակի ջրային լուծույ-  
թում, ամիակատների բյուրեղացման մարզում . . . . . 8—681

Մխիթարյան Ռ. Ա., Չաքարյան Ռ. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — Նիկելի հուլֆատի լու-  
ծելիությունը ջր-ամոնիակային լուծույթներում 20 և 40°C-ում . . . . . 3—251

Նազար Վ. Ն., Սայադյան Ա. Վ., Բոշնյակով Ի. Ա. — Քլորապրենի պոլիմերացում  
մետաղների խելատների ներկայությամբ . . . . . 12—1048

Ոսկանյան Մ. Գ., Խուրդյան Գ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ձուռկցիոնալ խմբով տե-  
րակալիված ալիլ- և պրոպարգիլկարբոնիլների սինթեզ Ռեֆորմատսկու  
ռեակցիայի միջոցով . . . . . 1—72

Չաուսեր Մ. Գ., Նրմակովա Վ. Գ., Միշչենկո Օ. Բ., Գունովա Վ. Ա., Չերկա-  
շին Մ. Ի. — Պոլիմերներում միատեղակալված ացետիլենային կապը որո-  
շելու մասին . . . . . 7—608

Պողոսյան Գ. Մ., Վանյան Է. Վ., Հակոբյան Լ. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — Ստիրոլի  
ածանցյալների XXVII. 3-Ալկոքսիմեթիլ-4-միթիլբենզոլայան թթվի և  
նրանց մի քանի ածանցյալների ստացում . . . . . 13—1048

Վարդանյան Ա. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ., Մինասյան Ս. Ա. — Հետերոցիկլիկ գլիցի-  
դային թթուների ամինաէսթերներ . . . . . 3—254

Վարդանյան Ս. Ա., Վարդանյան Ա. Գ., Բարսամյան Ս. Պ., Արարտյան Ե. Ա.,  
Տարվերդյան Մ. Մ., Փովմայան Գ. Ա. — Մի քանի բիս-ստիրենների սինթեզ 4—335

Նամակներ խմբագրությանը

Աղաջանյան Յ. Ե., Գրիգորյան Ռ. Տ. — Դեղանյութերի՝ N-դիալիլամինաուպերա-  
ների էսթերների հիդրոհալոգենիդների և հալոգենալիլատների մասս-սպեկ-  
տրայափական հետազոտություն . . . . . 11—864

Ավոյան Հ. Լ., Առաքելովա Է. Ռ., Հարությունյան Է. Գ. — Արպենալի բյուրեղային  
կառուցվածքը . . . . . 1—78

Բաբիյան Ն. Ա., Գամբոյան Հ. Հ., Շահապուցի Գ. Խ., Մնջոյան Հ. Լ. — Բ-չիդ-  
քոքսիլեթիլբենզիդիլի և Բ-հիդրոքսիէթիլ-օ-մեթիլբենզիդիլիմեթիլամո-  
նիումային ազերի վերախմբավորման մասին . . . . . 2—164

Գուրգարյան Ա. Հ., Գրիգորյան Ա. Ս. — Ձուռկցիոնալ խմբերի ռեակցիոնունակու-  
թյան վրա լուծիչների նման որպես ինքնուրույն միավորների տեղակալիչ-  
ների ազդեցության մասին . . . . . 5—429

Կուրդիմյան Կ. Ա. — 2-Քլորբուտեն-1-ին-3-ի հատկությունների և մի քանի փո-  
խարկումների մասին . . . . . 2—161

Հարությունյան Լ. Ա., Լուսարարյան Կ. Ա., Մնացակեյան Վ. Հ. — Լուպինանի և  
էպիլուպինանի մի քանի ածանցյալների տարածաքիմիայի մասին . . . . . 10—868

Հովակիմյան Մ. Ժ., Խաչատրյան Ռ. Ա., Իճեհյան Մ. Հ. — Բ-բրոմ-, Բ-ալկոքսի-  
կամ Բ-աքոքսիեթիլային խմբով արիֆենիլֆոսֆոնիումային ազերից էթիլ-  
ների զոյացման ուղիների մասին . . . . . 12—1051

Պարոնյան Ռ. Վ., Սարգսյան Վ. Կ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ածխածնի մոնօքսիդի  
ռեակցիան ջրածնի հետ ոչիզոթերմիկ պայմաններում . . . . . 1—74

Պողոսյան Ա. Ա., Մկրյան Գ. Մ. — 1-Ալկոքսիալկադիեններ-2,4-ների պրոստորոպ  
իզոմերիզացիա . . . . . 4—339

Ոսկանյան Մ. Գ., Չոբանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Նոր ուղի գեպի բարձր  
չհազեցած միացությունները . . . . . 2—159

Չուխաջյան Գ. Ա., Գեգիկյան Ժ. Ի., Սարգսյան Է. Լ., Մարտիրոսյան Գ. Տ. — Կո-  
բալտի բիս-արենային կոմպլեքսներով կառավարված՝ արժամատիկ ածխա-  
ջրածինների հետ հալոգենալիզացիայի հոմոգեն-կատալիտիկ կոնդենսում . . . . . 7—611

Վարդանյան Ս. Ա., Բարսամյան Ս. Պ., Փարվերդյան Մ. Մ., Կալենդերյան Ա. Զ. —  
α-բրոմ-β-քլորալիլպրոպիոնական թթուների մի քանի փոխարկումների  
մասին . . . . . 5—427

**ԳՆՏԻՀԻ-ՈՒՄ գեղոնացված հոգվածների անոսացիաներ  
և ռեֆերատներ**

Քորոսյան Կ. Ա., Ոսկանյան Է. Ս., Մկրյան Գ. Մ., Կարապետյան Ն. Գ — Գուլի- մերների ժեմիական փոխարկութիւններ: I. Բնական կառուցուկի ջրորման պրոցեսի ուսումնասիրութիւն . . . . .	10—871
Հակոբյան Ա. Դ., Կոստանյան Կ. Ա. — Երկարժեք մետաղների օքսիդների ազդե- ցութիւնը գերմանատային պարզ ապակիների մածուցիկութեան վրա . . .	2—168
Սարգսյան Մ. Ա., Փայան Ֆ. Հ., Պերիխանյան Ջ. Ս. — Յյուվայի և Մաքրավանքի հանքավայրերի կավերի ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնների ուսում- նասիրութիւն . . . . .	6—517
Գանքանյան Ա. Գ., Գասպարյան Ս. Յե. — Հայկական ՍՍՀ-ի բնական սորբենտների ուսումնասիրութիւնը. կավերի հատկութիւնների ուսումնասիրութիւն	2—169

**Հօբեկամակամ ստերպիւր**

Մանվելյան Մ. Գ. (ձննդյան 60-ամյակի առթիվ) . . . . .	10—873
---	--------

**ՔՐՈՆԱԳԱՏՈՒՄ և ԳՐԱԽՈՍՈՒՄ**

Քոստանյան Հ. Հ. — . . . . .	9—784
-----------------------------	-------

**Խ ր ո ն ի կ ա**

<b>Քաղկոսյան Գ. Տ.</b> . . . . .	12—1053
<b>Իսազուլյանց Վ. Ի.</b> . . . . .	4—341
<b>Վահրամյան Ա. Տ.</b> . . . . .	11—966

## УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

### Общая и физическая химия

<i>Авоян Р. Л.</i> — Конформация и физиологическая активность молекул. III. бис-Аммониевые соединения со структурой „С-16” . . . . .	1—17
<i>Авоян Р. Л., Авоян Р. С.</i> — Конформация сукцинилхолина в растворе . . . . .	2—98
<i>Авоян Р. Л., Аракелова Э. Р., Арутюнян Э. Г.</i> — Конформация и физиологическая активность молекул. VI. Рентгеноструктурное исследование гидробромида $\gamma$ -диэтиламинопропилового эфира $\alpha$ -дифенилуксусной кислоты . . . . .	9—713
<i>Адилханян Дж. М., Хачатрян М. С., Азатян В. В.</i> — О расходовании $C_2H_6$ вблизи второго предела воспламенения смесей $H_2-O_2-C_2H_6$ . . . . .	4—265
<i>Азатян В. В., Хачатрян М. С., Парсамян Н. И.</i> — К механизму ингибированного пропаном горения водорода . . . . .	5—349
<i>Алчуджан А. А., Асатрян Г. А., Григорян А. Ш., Мантикян М. А.</i> — Исследование Pt—Au адсорбционных катализаторов на силикагеле . . . . .	5—372
<i>Алчуджан А. А., Мелкумов М. А.</i> — Влияние объемной скорости водорода и температуры на активность Ni/SiO <sub>2</sub> катализаторов при их приготовлении . . . . .	12—979
<i>Аракелян Р. А., Тедорадзе Г. А.</i> — Аттракционное взаимодействие при совместной адсорбции двух органических веществ на ртутном электроде . . . . .	2—91
<i>Бабаян Г. Г., Чтян Г. С., Паносян Г. С., Аджемян О. А., Андреасян Д. Р.</i> — Изучение кинетики восстановления селена сернистым газом из азотно-серноокислых растворов. II . . . . .	5—356
<i>Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Балаян М. А.</i> — Адсорбция катионов на поверхности кристаллов гидрометасиликата натрия . . . . .	5—364
<i>Бейлерян Н. М., Авакян А. К., Чалтыкян О. А.</i> — Влияние диэтиламиноэтанола на кинетику полимеризации винилацетата, инициированной динитрилом азонзомасляной кислоты . . . . .	8—619
<i>Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Князьян Л. Б.</i> — Кинетика полимеризации винилацетата в метанольных и водно-метанольных растворах в присутствии триэтианоламина . . . . .	12—985
<i>Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Мармарян Г. А.</i> — Полимеризация винилацетата в метанольных и водно-метанольных гомогенных растворах . . . . .	6—442
<i>Бейлерян Н. М., Мелик-Оганджян Л. Г.</i> — О кинетике расхода стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида в бензоле в присутствии бутиламина, ди- <i>n</i> -бутиламина и перекиси бензоила . . . . .	9—707
<i>Бейлерян Н. М., Одабашян Б. А., Чалтыкян О. А.</i> — Кинетика и механизм полимеризации акриламида, инициированной системами гидроперекись <i>трет</i> -бутила—триэтиламин и гидроперекись <i>трет</i> -бутила—пиперидин . . . . .	10—805
<i>Вильнянский Я. Е., Мартиросян В. А.</i> — Кинетика селективного хлорирования хромовых руд хлористым водородом . . . . .	11—881
<i>Григорян Ф. А.</i> — Методика исследования кинетики элементарных реакций в струе методом ЭПР . . . . .	3—194

- Гукасян П. С., Манташян А. А., Налбандян А. Б.* — Кинетические закономерности накопления газообразных продуктов в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе . . . . . 7—525
- Мамян А. Н., Баберцян А. М.* — Зависимость эффективного дипольного момента сополимера масляного альдегида со стиролом от состава сополимера и температуры . . . . . 2—102
- Мамян А. Н., Баберцян А. М., Кегеян Е. М.* — Зависимость эффективного дипольного момента сополимера стирола с нитробензальдегидом от температуры и состава сополимера . . . . . 6—449
- Матнишян А. А., Казарян Г. А.* — О механизме взаимодействия диазосоединений с гидрохиноном . . . . . 12—991
- Минасян В. Т., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* — Изучение кинетики инициированного окислами азота окисления метана в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием . . . . . 3—187
- Мкрян Т. Г., Оганесян К. Т., Налбандян А. Б.* — Изучение элементарных реакций атомарного водорода и кислорода с аминами . . . . . 1—3
- Мушегян А. В., Алиев Р. К., Мирзоян С. В.* — Исследование конформационных свойств ацетиленовых спиртов методом ИК спектроскопии . . . . . 6—437
- Пугачевич П. П., Камалян Р. М.* — Вычисление поверхностного натяжения высоковязких и твердых некристаллических веществ и температурного коэффициента поверхностного натяжения двойных органических растворов . . . . . 2—109
- Пугачевич П. П., Камалян Р. М.* — Вычисление адсорбции компонентов двойных растворов . . . . . 5—360
- Сергеев П. В., Манусаджян В. Г., Тажибаяев Ш.* — Масс-спектрометрическое исследование кальциферола (витамина D<sub>2</sub>) . . . . . 1—9
- Хачатрян М. С., Азатян В. В.* — Кинетика гетерогенной рекомбинации атомов водорода на окиси бора . . . . . 3—177
- Чалтыкян О. А.**, *Мартиросян А. А., Вартапетян О. А.* — Реакция комплексообразования гидроперекиси третичного бутила с β-диэтиламиноэтанолом в воде . . . . . 4—269
- Чалтыкян О. А.**, *Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М.* — Влияние пиридина на кинетику полимеризации винилацетата в массе . . . . . 1—12
- Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.* — О зависимости клеточного эффекта от добавок метанола, винилацетата, стирола и гексана при окислении триэтиламина и аминоспиртов перекисью бензоила в бензоле . . . . . 7—531
- Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.* — Изучение окисления некоторых аминов дициклогексилпероксидикарбонатом в бензоле хемилюминесцентным методом и влияния добавок на выход радикалов из клетки . . . . . 8—625
- Шагинян А. А.* — Молекулярновесовое распределение полимеров, полученных ионной полимеризацией, при наличии реакции передачи цепи на примесях . . . . . 6—504
- Шагинян А. А.* — Молекулярновесовое распределение и средние молекулярные веса полимеров, полученных ионной полимеризацией, при наличии реакции медленного инициирования и ингибирования . . . . . 7—596
- Шагинян А. А.* — Влияние реакции передачи цепи с разрывом (ПЦР) на средние степени полимеризации и молекулярновесовое распределение полимера . . . . . 10—793
- Шагинян А. А., Мелконян Л. Г., Арзуманян М. А.* — О закономерностях синтеза высококонцентрированных полихлоропреновых латексов . . . . . 11—887
- Шахназарян И. К., Дангян Т. М., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.* — Кинетические исследования медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения . . . . . 3—182

## Неорганическая и аналитическая химия

- Абрамян А. А., Балян М. А.* — Совместное применение  $\text{Co}_2\text{O}_4$  и продукта термического разложения перманганата калия в качестве катализаторов сжигания и поглотителей при микроопределении углерода и водорода в органических соединениях . . . . . 5—383
- Бабаян Г. Г., Капанцян Э. Е., Арутюнян М. Г., Акопян Э. А.* — Исследование растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{TeO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при 20°С . . . . . 6—467
- Бабаян Г. Г., Мкртчян Р. Т., Тер-Аракелян К. А., Гамбарян С. Г.* — Физико-химические исследования систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия и лантана. I. Диаграмма плавкости системы  $\text{Cs}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6$  . . . . . 2—114
- Бабаян Г. Г., Мхитарян Р. С., Паносян Г. С., Шахназарян А. А.* — Исследование растворимости в системах  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}(25^\circ\text{C})$  . . . . . 4—283
- Бабаян Г. Г., Чпян Г. С., Паносян Г. С., Айжемян О. А., Антрегасян Д. Р.* — Влияние концентраций сернистого газа на процесс восстановления селена из азотно-серноокислых растворов. I . . . . . 3—202
- Бабаян С. А., Коспаян К. А., Гезакян Дж. А.* — Дилатометрическое изучение твердых растворов на основе титаната алюминия . . . . . 7—549
- Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Балаян М. А.* — Исследование изотопного обмена и адсорбции в системе  $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — равновесный раствор . . . . . 4—274
- Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Балаян М. А.* — Исследование адсорбции кальция на поверхности кристаллов гидротетрагидрата натрия в присутствии алюминия . . . . . 6—456
- Вартамян С. В., Тараян В. М.* — Нафтиламины как аналитические реагенты. Амперометрическое определение золота (III)  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламинами . . . . . 3—211
- Губасарян С. М., Исаакян С. Г., Бабаян Г. Г.* — Физико-химическое исследование диагональных сечений  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—Ga}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  четверных взаимных систем типа  $\text{Na}^+, \text{Ga}^{3+} // \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{NO}_3^- \text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+} // \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{SO}_4^{2-} \text{—H}_2\text{O}$  при 20° . . . . . 6—462
- Егикян Р. Т., Гайбакян Д. С.* — Хроматография редких металлов на бумаге. Разделение и идентификация золота(III), селена(IV) и теллура(IV) в трилонсодержащих растворах . . . . . 11—909
- Исаакян С. Г., Губасарян С. М., Бабаян Г. Г.* — Физико-химическое исследование системы  $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  при 20° . . . . . 7—545
- Канкянян А. Г., Гаспарян С. Е.* — Исследование природных сорбентов Армянской ССР. Изучение свойств диатомитов . . . . . 3—207
- Костаян К. А., Акопян А. Д., Шевяков А. М., Тарлаков Ю. П., Бабаян С. А.* — ИК спектры и рентгенофазовый анализ некоторых германатных стекол . . . . . 8—638
- Костаян К. А., Кирзкосян С. Ш.* — Вязкость кальциевобороалюминатных стекол в широком температурном интервале . . . . . 7—555
- Костаян К. А., Шахмурадян Г. Т., Джавуцян С. Г.* — Стеклообразование в системах  $\text{M}_2\text{O—CdO—SiO}_2$  (M—Li, Na, K) . . . . . 11—898
- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Алян С. С., Хачатрян Л. С.* — Физико-химические исследования систем, содержащих силикаты и фосфаты натрия. I. Диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4$  . . . . . 7—529
- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Саямян Э. А., Гюнашян А. П., Оганесян Э. Б.* — Растворимость во взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{SiO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-} \text{—H}_2\text{O}$  при 20°С . . . . . 8—632
- Манвелян М. Г., Наджарян А. К., Никогосян Р. Б., Григорян К. Г., Вардадян Л. С.* — Исследование поведения нефелина при обработке раствором едкого натра при повышенных температурах . . . . . 4—288

<i>Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Гаспарян М. С.</i> — Электронно-микроскопическое исследование некоторых порошкообразных силикатных материалов . . . . .	5—377
<i>Мнацаканян В. А., Ревазова Л. В.</i> — Фитохимический анализ <i>Teuacetum myrtophyllum</i> Willd. I. Сесквитерпеновые лактоны. Тамирин . . . . .	11—914
<i>Тараян В. М., Арстамян Ж. М.</i> — О химизме экстракции сурьмы основными красителями . . . . .	2—124
<i>Тараян В. М., Гайбабян А. Г.</i> — Экстракционно-адсорбциометрическое определение рения основным красителем акрифлавином . . . . .	10—812
<i>Тараян В. М., Григорян Л. А., Мирзочян Ф. В., Саркисян Ж. В.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение таллия акрифлавином . . . . .	12—996
<i>Тараян В. М., Каримян Н. С.</i> — Об избирательности экстракционно-фотометрического определения ртути (II) основными красителями тиазинового ряда . . . . .	8—643
<i>Тараян В. М., Микаелян Дж. А.</i> — Экстракция бромпалладата метиленового голубого . . . . .	9—720
<i>Тараян В. М., Мирзоян Ф. В.</i> — К особенностям экстракции в системе меркуророль—бромид—основной краситель мегилловый зеленый—экстрагент . . . . .	11—903
<i>Тараян В. М., Мушегян Л. Г.</i> — О каталитическом влиянии ионов меди (II) и железа (II) на реакцию перрената с роданидом . . . . .	2—118
<i>Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Ачарян Г. С.</i> — Амперометрическое определение железа(III) и меди(II) меркуронитратом . . . . .	1—25
<i>Хажакян Л. В., Аволян Р. С., Григорян М. Т.</i> — Константы ассоциации и биологическая активность некоторых аминоксифиров 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот . . . . .	11—920

### Органическая химия

<i>Аветисян А. А., Акопян К. Г., Акопян А. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XVIII. Реакция 4-карбэтоксид-5,5,6-триалкил-3-дигидропирионов-2 с водными аминами . . . . .	6—477
<i>Аветисян А. А., Акопян К. Г., Акопян А. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XIX. Получение солей 4-карбэтоксид-5-метил-6,6-диалкил-3,6-дигидропирионов-2 и их термическое разложение . . . . .	11—935
<i>Аветисян А. А., Акопян К. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XVII. Взаимодействие 4-карбэтоксид-5,5,6-триалкил-3,6-гидропирионов-2 с аминами . . . . .	1—36
<i>Аветисян А. А., Акопян К. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XVIII. Каталитическое гидрирование замещенных пирионов-2 и взаимодействие полученных тетрагидропирионов-2 с аминами . . . . .	1—40
<i>Аветисян А. А., Акопян К. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XVI. Синтез ненасыщенных $\delta$ -лактонов конденсацией вторичных $\alpha$ -кетоспиртов с диэтиловым эфиром янтарной кислоты . . . . .	7—578
<i>Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Дангян М. Т., Мацолян С. Г.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XI. Взаимодействие 3-ацетил- $\Delta^3$ -бутенолидов с первичными аминами . . . . .	8—659
<i>Аветисян А. А., Мангасарян Ц. А., Дангян М. Т., Татевосян Г. Е., Мацолян С. Г.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. VIII. Синтез 3-бензоил- $\Delta^3$ -бутенолидов конденсацией $\alpha$ -кетоспиртов с бензоилуксусным эфиром . . . . .	7—581

- Аветисян А. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т.* — Исследования в области ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов. XV. Сополимеризация замещенных  $\Delta^3$ -бутенолидов с виниловыми мономерами . . . . . 4—295
- Аветян Ш. А., Азарян А. С., Ароян А. А.* — Производные хинолина. V. Некоторые производные 2-(4-алкоксифенил)хинолин-4-карбоновых кислот . . . . . 9—763
- Агаджанян Ц. Е., Аблабутия А. Х., Власенко Э. В., Гаспарян А. А.* — Биологически активные полимеры. III. Синтез поли- и сополипептидов, содержащих остатки местноанестезирующих веществ . . . . . 5—388
- Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л.* — Биологически активные полимеры. II. бис-(2-Хлорэтил)амиды и N,N-бис-(2-хлорэтил)гидразиды полипептидов . . . . . 2—135
- Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. Л., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А.* — Биологически активные полимеры. IV. Синтез и изучение противоопухолевой активности полипептидов, содержащих несколько цитотоксических групп . . . . . 8—686
- Агбалян С. Г., Резвухин А. И., Григорян Г. В., Степанян А. А.* — Корреляция реакционной способности вторичных енаминов с химсдвигом  $\beta$ -протона в спектрах ПМР . . . . . 12—1001
- Акопян А. Н., Саакян А. М., Сафарян А. А.* — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. X. Изучение реакции диенового синтеза 6-метил- и 6-фенил-3,4-дихлорпиронов-2 с маленновым ангидридом . . . . . 9—747
- Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Цатурян И. С., Мацоян С. Г.* — Синтез растворимых полиаминов с диацетиленовыми группировками в главной цепи . . . . . 11—954
- Акопян Л. А., Овакимян Э. В., Цатурян И. С., Мацоян С. Г.* — Синтез ацетиленовых полиаминов по реакции Манниха . . . . . 9—743
- Акопян Л. А., Цатурян И. С., Мацоян С. Г.* — Полимеризация бутиндиола-1,4 и его диацетата в присутствии пиридиновых комплексов солей меди . . . . . 12—1006
- Акопян П. Р., Овсепян Т. Р., Ароян А. А.* — Производные гуанидина. XV. 3-Хлор-4-алкоксибензиламини и -гуанидины . . . . . 3—234
- Ароян А. А., Григорян Л. А., Калдрикян М. А.* — Производные пиримидина. XXXII. Некоторые 4-сульфаниламидопиримидины . . . . . 12—1020
- Ароян А. А., Ирадян Н. С.* — Синтез новых производных триазола и тиадiazола . . . . . 6—499
- Ароян А. А., Крамер М. С.* — Производные пиримидина. XXX. Исследование реакции некоторых моно- и дихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов с тиомочевинной . . . . . 5—402
- Ароян А. А., Хачатурян Т. А.* — Синтез и некоторые реакции О-(3-хлор-4-метоксибензил)- и О-(3-хлоркротил)гидроксиламинов . . . . . 9—758
- Арсенян Г. Б., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Некоторые превращения замещенных  $\gamma$ -валеролактамов . . . . . 11—939
- Арсенян Г. Б., Гюльназарян А. Х., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Взаимодействие  $\alpha$ -алкил- $\delta$ -окси- $\gamma$ -валеролактонов с этилендиамином . . . . . 10—832
- Арутюнян Л. С., Агабабян Э. Ю., Мнацаканян В. А.* — Модификация структур алкалоидов. VIII. Синтез замещенных N-(бензоилоксиалкил)анабазинов и  $\beta$ -(5-метиламинопентен-1-ил)пиридинов . . . . . 1—59
- Аршакуни Р. Г., Габриелян Г. А., Гольдин В. А.* — Газофазная привитая полимеризация хлоропрена с полиэтиленом под действием гамма-радиации . . . . . 4—311
- Бабаян А. А., Есаян Г. Т.* — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. VI. Реакция сульфохлоридов с 3-нитро-4-оксибензиловым спиртом и его производными . . . . . 2—141

- Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.* — Изомеризация  $\gamma,\gamma$ -диметилаллиламинов под влиянием трибутилборана 11—929
- Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие трибутилборана с эфирами, содержащими  $\gamma,\gamma$ -диметилаллильную группу . . . . . 10—855
- Багдасарян Р. В.* — Влияние среднего молекулярного веса, МВР и разветвленности полихлоропрена на физико-механические и эксплуатационные свойства его вулканизатов . . . . . 10—860
- Баданян Ш. О., Мхитарян Г. Р.* — Реакции непредельных соединений. VIII. Функционально-замещенные ацетиленовые карбинолы в реакциях сигматронных перегруппировок . . . . . 8—649
- Баданян Ш. О., Саркисян К. Л.* — Реакции непредельных соединений. IX. Присоединение галогенангидридов карбоновых кислот к сопряженным енинам . . . . . 9—733
- Баданян Ш. О., Саркисян К. Л.* — Реакции непредельных соединений. X. Присоединение галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот к 2-хлорбутадиеву-1,3. Некоторые превращения 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она 10—817
- Баданян Ш. О., Саркисян К. Л.* — Реакции непредельных соединений. X. Синтез и превращение галогенсодержащих диеновых кетонов . . . . . 11—925
- Бошняков И. С., Демирчян Р. К., Маргарян А. С., Манучарян Г. Г.* — Исследование свойств  $\omega$ -полимера хлоропрена . . . . . 12—1034
- Бояхчян А. П., Оганесян Л. Л., Татевосян Г. Т.* — Многоядерные кетоны. XIII. Стеремерные 3-кето-9Н-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуорены . . . . . 11—925
- Бояхчян А. П., Татевосян Г. Т.* — N-Замещенные транс-(1Н)-2,3,4,5,6,7,11b-октагидронафт(1,2-с)азепины . . . . . 1—44
- Бояхчян А. П., Хажакян Л. В., Лусарарян К. С., Татевосян Г. Т.* — 2,3,4,5,6,7,11b-Октагидро-1Н-нафт(1,2-d)азепин . . . . . 12—1026
- Вартамян С. А., Нораян А. С., Аветян Л. С., Мкртчян А. П.* — Синтез 4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропиранов и 4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидинов . . . . . 3—227
- Габриелян Г. Е., Папаян Г. Л.* — Производные индола. XXXVII. Синтез индольных соединений с фурановым циклом . . . . . 9—768
- Геворгян Г. А., Петросян Л. М., Пахлеванян М. З., Власенко Э. В., Эдилян А. С., Миджоян О. Л.* — Производные аминокетонов. X.  $\alpha$ -(п-Алксифенил)- $\beta$ -аминопропиофеноны . . . . . 7—584
- Григорян Р. Г., Андреасян Г. А., Ероян Г. О., Мушегян А. В.* — Синтез привитого сополимера целлюлозы с использованием бинарной смеси винилацетата и хлоропрена . . . . . 3—246
- Гюли-Кевхян Р. С., Папоян Л. С., Татевосян Г. Т.* — Замещенные б-диалкиламиногексены-2 . . . . . 10—837
- Даниелян В. А., Бархударян В. Г., Мацюян С. Г.* — Исследование структуры гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. IV. Синтез и изучение свойств растворов привитого сополимера — ацетат полидиметилвинилэтилниклкарбинола—мегакриловая кислота . . . . . 2—129
- Даниелян В. А., Бархударян В. Г., Мацюян С. Г.* — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. V. Исследование невозмущенных размеров статистического сополимера диметилвинилэтилниклкарбинола с метакриловой кислотой в разных растворителях . . . . . 4—316
- Довлатян В. В., Аветисян Ф. В.* — Синтез пестицидов. Взаимодействие солей сим-м-гидразино-бис-дитиокарбоновой кислоты и замещенных дитиокарбазиновых кислот с хлорацетонитрилом . . . . . 3—240
- Довлатян В. В., Аветисян Ф. В.* — Синтез пестицидов. 2-Тион-4-имино(оксо)-тиазолидинил-3-уксусная кислота и ее алкиловые эфиры . . . . . 6—494

- Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х.* — Синтез пестицидов. 2-Хлор-4-алкил(ди-алкил)амино-6- $\alpha$ -(метил- и карбоксиметил)гидразино-симм-триазины 5—406
- Дургарян А. А., Арзкелян Р. А., Алавердян Э. Г.* — Отрицательные активности ацето-, хлорацето- и трихлорацетонитрилов при сополимеризации с эпихлоргидрином по катионному механизму . . . . . 8—681
- Залиян М. Г., Арутюкян В. С., Дангян М. Т.* — Синтез эфиров  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -( $\alpha'$ -экситил)глутаровых кислот и их превращения . . . . . 10—827
- Залиян М. Г., Арутюкян В. С., Горгомян А. М., Дангян М. Т.* — Синтез диэтиловых эфиров  $\alpha$ -алкил- $\alpha$ -ацетилянтарных кислот и их превращения 12—1015
- Ирабян М. А., Ароян Р. А., Ароян А. А.* — 2-(4-Галоидбензил)2-имидазолины 10—850
- Испирян Р. М., Закарян Р. П., Мартиросян Ф. А., Бабалян В. О.* — Присоединение алкилхлорметилловых эфиров к 2-хлор-3-метилбутадиену-1,3 12—1010
- Калдрчикян М. А., Нерсисян Н. А., Ароян А. А.* — Производные пиримидина. XXIX. 1,3-бис-(*n*-Алкоксибензил)барбитуровые кислоты . . . . . 11—950
- Кирамиджян К. П., Инджикян М. Г., Бабалян А. Т.* — Перегруппировка гидразиниевых солей под действием едкого кали и фенолянта. О роли стерического фактора . . . . . 9—738
- Мацюкян С. Г., Гезалян Дж. И., Саакян Альб. А., Акопян Л. А.* — Внутримолекулярная ароматизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых спиртов . . . . . 3—215
- Мацюкян С. Г., Гезалян Дж. И., Саакян Альб. А., Акопян Л. А.* — Внутримолекулярная ароматизация замещенных пропаргиловых эфиров винилацетиленовых спиртов . . . . . 10—822
- Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О.* — Синтез и превращения  $\beta$ , $\gamma$ -непредельных аминов. XVI. Алкилирование альдиминов изопреном . . . . . 7—569
- Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Егикян М. Г., Дангян М. Т.* — Новые производные тетрагидрофурана. Синтез  $\beta$ -хлортетрагидрофурил- $\gamma$ -хлоркэртилацетоуксусного эфира и его превращения . . . . . 8—663
- Мкрчян Г. М., Капалаян Э. Е., Пир-Будагян С. П., Назарян А. А.* — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. XXIV. Присоединение хлорметилэтилового эфира к  $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллену. 2-Этоксиметил-3-метилбутадиен-1,3 . . . . . 6—473
- Мнацаканян В. А., Арутюкян Л. С., Агабабян Э. Ю.* — Модификация структур алкалоидов. VII. Синтез аминопроизводных лупинана и эпилупинана 4—325
- Мнджоян А. Л.**, Бадалян В. Е., Самодурова А. Г., Карапетян А. Н., Маркарян Э. А. — Исследования в области производных изохромана. II. Синтез *N*-алкилпиперидин-3-спиро-1'-изохроманов . . . . . 7—591
- Мнджоян А. Л.**, Бадалян В. Е., Садатиев А. Н., Самодурова А. Г. — Исследование в области производных изохромана. I. Некоторые аминоэфиры изохроман-1-карбоновой кислоты и *N*-замещенные 1-аминометилизохроманов . . . . . 6—486
- Мнджоян О. Л., Гаспарян О. Е.* — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXVIII. Морфолиноэтиловые эфиры двухосновных карбоновых кислот . . . . . 6—481
- Мнджоян О. Л., Геворкян Г. А.* — Производные аминокетонов. IX. О прдуктах реакции Манниха с метилэтилкетонем . . . . . 3—220
- Мнджоян О. Л., Далогланиян Д. А.* — Аминокислоты и пептиды. XI. Синтез *N*-*n*-алкоксибензоилглицинов, их этиловых и  $\beta$ -диметиламиноэтиловых эфиров . . . . . 8—679
- Мнджоян О. Л., Казарян С. А.* — Аминокислоты и пептиды. VI.  $\beta$ -Диметиламиноэтиловые эфиры глицина и *L*-валилглицина . . . . . 5—395
- Мнджоян О. Л., Мкртчян А. Т., Акопян Н. Е.* — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXVII.  $\alpha$ -(*n*-Алкоксибензил)глутаримиды 4—300

- Овакимян М. Ж., Хачатрян Р. А., Симонян А. А., Инджикян М. Г.* — Об аномальном протекании парафинового расщепления фосфониевых солей с  $\gamma$ -метилаллилной или  $\gamma$ , $\gamma$ -диметилаллилной группой . . . . . 12—1030
- Овсеян Т. Р., Николаева И. Н., Степанян Н. О., Ароян А. А.* — Синтез N'-метил-N'-(4-алкоксибензил)бигуанидов . . . . . 1—30
- Овсеян Т. Р., Петросян А. С., Ароян А. А.* — Производные гуанидина, XVI. Синтез алкилированных 4-алкоксифенилацетонитрилов и замещенных гуанидинов . . . . . 10—843
- Ордян М. Б., Аветисян Р. В., Григорян В. С., Эйдус Я. Т.* — Реакции гидрокарбалкоксипирования. VII. Синтез сложных эфиров из гексена-1 при помощи муравьиной кислоты и метанола в условиях фосфорнокислотного катализа . . . . . 9—727
- Папаян Г. Л., Бадоян Е. А.* — Производные индола. Продукты взаимодействия индолил-3- и 1-бензилиндолил-3-метилденмалоновых эфиров с цианистым калием . . . . . 4—306
- Пирджанов Л. Ш., Агекян А. А., Маркрян Э. А.* — Производные арилалкиламинов. V. Синтез некоторых замещенных фенилэламинов и 2-арилалкилсальсолидинов . . . . . 9—751
- Пирджанов Л. Ш., Агекян А. А., Папаян Л. С., Маркрян Э. А.* — Производные изохинолина, IX. N-Замещенные 1-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины и их незамкнутые аналоги . . . . . 8—667
- Погосян С. А., Терзян А. Г., Бакунц О. И., Татевосян Г. Т.* — Производные индола. XLIII. 2(3)-Хлор-1,4,4а,5,7,8,13b,13с-октагидро-13Н-бенз(г)-индоло(2,3-а)индолизин и 2(3)-хлор-1,4,4а,5,7,8,9,14b,14с-декагидроизоиндоло(1,2-а)индоло(2,3-с)азепин . . . . . 2—153
- Рашидян Л. Г., Оганесян Г. Б.* — Производные изоиндолина. VI. N-( $\omega$ -Диалкиламиногептил)-5-хлор-цис-3а,4,7,7а-тетрагидроизоиндолины . . . . . 1—52
- Резвазова Л. В., Ерзбекян М. И., Мнацаканян В. А.* — Фитохимический анализ *Senlaurea squarrosa* Willd . . . . . 9—775
- Симонян Л. Х., Геворкян А. В., Торосян К. А., Сафаров А. Ш.* — Исследования в области молекулярно-весавого распределения хлорированных стереорегулярных каучуков . . . . . 12—1040
- Сингрян Ф. Х., Палазян Н. А., Мкрян Г. М.* — Кинетика и определение оптимальных условий органических реакций. I. Кинетика гидрохлорирования изопрена и оптимальные условия получения 1-хлор-3-метилбутена-2 . . . . . 7—563
- Торосян К. А., Восканян Э. С., Мкрян Г. М., Карапетян Н. Г.* — Химическое превращения полимеров. II. Кинетика хлорирования стереорегулярного синтетического изопренового каучука . . . . . 5—413
- Хачатрян Р. А., Айвазова Р. А., Инджикян М. Г., Бабалян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. Реакция перегруппировки-расщепления с участием  $\alpha$ -замещенной  $\alpha,\beta$ -непредельной группы . . . . . 8—654
- Широян Ф. Р., Аветян В. Т., Толмаян А. Г.* — Производные индола. XLII. 3-Алкил-9-метокси-12b-метил-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-а)хинолизины . . . . . 2—147

## Химическая технология

- Резвазян А. А., Григорян Б. С., Шахназарян Р. Г.* — О концентрационной поляризации катодного алюминия при электролизе криолитоглиноземных расплавов . . . . . 1—65

## Краткие сообщения

- Агбалян С. Г., Ншанян А. О.* — О взаимодействии енаминов димедона с акролеином . . . . . 6—513
- Азатян В. В., Анорева Н. Е., Интезарова Е. И., Нерсисян Л. А.* — О кинетике реакции атомарного водорода с окисью углерода . . . . . 11—959
- Айвазова Р. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т.* — Щелочное расщепление четвертичных солей аммония, содержащих  $\alpha$ -этилаллилную группу наряду с бутил-2-ильной или  $\alpha$ -метилкротильную группу наряду с пропаргильной . . . . . 7—605
- Алчуджан А. А., Мелкумов М. А.* — Влияние температуры и объемной скорости водорода при приготовлении Ni-металлических катализаторов из формиата на их активность . . . . . 4—332
- Аракелян Н. М., Айказян Э. А.* — О механизме электрохимического фторирования этиленхлоридрина . . . . . 5—419
- Бабаян А. А., Есян Г. Т.* — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. VII. Синтез эфиров дикарбоновых кислот . . . . 4—337
- Бархударян В. Г., Сардарян А. Е., Даниелян В. А., Мацоян С. Г.* — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах . . . . . 5—423
- Бошняков И. С., Назар К. Н., Саядян С. В.* — Полимеризация хлоропрена в присутствии комплексных катализаторов . . . . . 8—696
- Бояджян В. К., Саядян А. П., Овсепян С. С., Дадоян В. А.* — Равновесие жидкость—пар в системе ацетальдегид—винилформиат—винилацетат . . . . . 6—515
- Варданян С. А., Варданян А. Г., Барсамян С. П., Араратян Е. А., Тарвердян М. М., Товмасын Д. А.* — Синтез некоторых бис-стильбенов . . . . 4—335
- Вартинян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А.* — Аминоэфиры гетероциклических глицидных кислот . . . . . 3—254
- Воскнян М. Г., Худоян Г. Г., Баданян Ш. О.* — Синтез функционально-замещенных алкил- и пропаргилкарбинолов на основе реакции Реформатского . . . . . 1—72
- Григорян Г. В., Агбалян С. Г.* — Синтез N,N'-полиметилден-бис-нидолов . . 11—962
- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б., Саямян Э. А.* — Исследование системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{HPO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при 20°C . . . . . 6—510
- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б.* — Исследование системы  $\text{Vl}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 20°C . . . . . 10—865
- Мансуаджян В. Г.* — Масс-спектрометрический анализ фосфамида . . . . . 1—70
- Мхитарян Р. С., Адамян Р. Х., Манукян А. А., Мелкоян А. М.* — Растворимость бромистого кадмия в водноаммиачных растворах в области кристаллизации аммиакатов . . . . . 8—693
- Мхитарян Р. С., Закрян Р. А., Бабаян Г. Г.* — Растворимость сульфата никеля в водно-аммиачных растворах при 20 и 40°C . . . . . 3—251
- Назар К. Н., Саядян С. В., Бошняков И. С.* — Полимеризация хлоропрена в присутствии хелатов металлов . . . . . 12—1049
- Оганесян Э. Е., Есян Г. Т.* — Превращения дисульфохлоридов. VI. Реакция анилина с бутен-2-дисульфохлоридами-1,4 . . . . . 9—781
- Погосян Г. М., Ванян Э. В., Акопян Л. М., Мацоян С. Г.* — Производные стирола. XXVII. Синтез 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот и их некоторых производных . . . . . 12—1046
- Чаусер М. Г., Ермакова В. Д., Мищенко О. Б., Гунова В. С., Черкашин М. И.* — Об определении монозамещенной ацетиленовой связи в полимерах . . . . . 7—608

## Письма в редакцию

- Авоян Р. Л., Аракелова Э. Р., Арутюнян Э. Г.* — Кристаллическая структура лекарственного препарата арпенал . . . . . 1—76

<i>Агаджанян Ц. Е., Григорян Р. Т.</i> — Масс-спектрометрическое исследование лекарственных веществ — гидрогалогенидов и галондалкилатов сложных эфиров N-диалкиламиноспиртов . . . . .	11—964
<i>Арутюнян Л. С., Лусарарян К. С., Мнацаканян В. А.</i> — К стереохимии некоторых производных лупинана и эпилупинана . . . . .	10—868
<i>Бабиян Н. А., Гамбурия А. А., Шапуни Д. Х., Мнджоян О. Л.</i> — О реакции $\beta$ -гидроксиэтилбензгидрил- и $\beta$ -гидроксиэтил-о-метилбензгидрилдиметиламмоний хлоридов . . . . .	2—164
<i>Варданян С. А., Барсамян С. П., Тарвердян М. М., Календерян А. З.</i> — О некоторых превращениях $\alpha$ -бром- $\beta$ , $\beta$ -диарилпропионовых кислот . . . . .	5—427
<i>Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.</i> — Новый путь к высоконепредельным соединениям . . . . .	2—159
<i>Дургарян А. А., Григорян А. С.</i> — О влиянии заместителей на реакционноспособность функциональных групп в качестве самостоятельных единиц . . . . .	5—429
<i>Кургинян К. А.</i> — О свойствах и некоторых превращениях 2-хлорбутен-1-ина-3 . . . . .	2—161
<i>Овакьян М. Ж., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — О путях образования этилена из трифенилфосфониевых солей с $\beta$ -бром, $\beta$ -алкокси- или $\beta$ -ароксизетильной группой . . . . .	12—1051
<i>Паронян Р. В., Саркисян В. К., Налбандян А. Б.</i> — Реакция окиси углерода с водородом в неизотермических условиях . . . . .	1—74
<i>Погосян А. А., Мкрян Г. М.</i> — Прототропная изомеризация 1-алкоксиалкадиенов-2,4 . . . . .	4—339
<i>Чухаджян Г. А., Гегелян Ж. И., Саркисян Э. Л., Мартиросян Г. Т.</i> — Гомогенно-каталитическая конденсация галонддиенов с ароматическими углеводородами, катализируемая бис-ареновыми комплексами кобальта . . . . .	7—611

#### Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Акопян А. Д., Костанян К. А.</i> — Влияние окислов двухвалентных металлов на вязкость простых германатных стекол . . . . .	2—168
<i>Канканян А. Г., Гаспарян С. Е.</i> — Исследование природных сорбентов Армянской ССР. Изучение свойств глины . . . . .	2—169
<i>Саркисян М. А., Паян Ф. Г., Периханян Э. С.</i> — Изучение физико-химических свойств глины Ювинского и Макраванского месторождений. I . . . . .	6—517
<i>Торосян К. А., Восканян Э. С., Мкрян Г. М., Каралетян Н. Г.</i> — Химические превращения полимеров. I. Изучение процесса хлорирования натурального каучука . . . . .	10—871

#### Юбилейные даты

Манвелян М. Г. — К 60-летию со дня рождения . . . . .	10—873
---	--------

#### Критика и библиография

<i>Тосунян А. О.</i> — . . . . .	9—784
----------------------------------	-------

#### Х р о н и к а

<b>А. Т. Ваграмян</b> . . . . .	11—966
<b>В. И. Исагулянц</b> . . . . .	4—341
<b>Г. Т. Татевосян</b> . . . . .	12—1053

# INDEX OF ARTICLES

## General and Physical Chemistry

<i>Adilkhanian J. M., Khachatryan M. S., Azatlan V. V.</i> — On Propane Consumption in $H_2 + O_2 + C_2H_6$ Mixtures Near the Second Ignition Limit	4—265
<i>Alchoujtan A. H., Assatryan H. A., Grigorian A. Sh., Mantikian M. H.</i> — Investigation of Platinum-Gold Adsorptional Catalysts on Silicagel . .	5—372
<i>Alchoujtan A. H., Melkoumov M. A.</i> — The Catalytic Activity of $Ni/SiO_2$ in Dependence of the Speed of Hydration and Temperature . . . . .	12—979
<i>Ara kelian R. A., Tedorudze G. A.</i> — Attractive Interaction Between Two Organic Substances Simultaneously Adsorbed on the Mercury Electrode	2—91
<i>Avoyan H. L.</i> — Conformation and Physiological Activity of Molecules, III. <i>bis</i> -Ammonium Compounds with the ${}_6C-16^*$ Structure . . . . .	1—17
<i>Avoyan H. L., Arakelova E. R., Haroutyunian E. H.</i> — Conformation and Physiological Activity of Molecules. VI. X-ray Studies of $\gamma$ -Diethylamino-propyl $\alpha$ -Diphenylacetate Hydrobromide . . . . .	9—713
<i>Avoyan H. L., Avoyan R. S.</i> — The Conformation of Succinylcholine in Solution	2—98
<i>Azaty an V. V., Khachatryan M. S., Parsamian N. I.</i> — On the Mechanism of Hydrogen Combustion Inhibited by Propane . . . . .	5—349
<i>Babayan H. G., Chtlan G. S., Panossian G. S., Ajemian O. H., Andreasian J. K.</i> — Kinetics of the Reduction of Selenium with Sulphur Dioxide in Sulphuric and Nitric Acid Solutions . . . . .	5—356
<i>Babayan S. G., Haroutyunian A. M., Balayan M. A.</i> — Cation Adsorption of Sodium Hydrometasilicate Crystals . . . . .	5—364
<i>Beylerian N. M., Avakian A. K., <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Chaltykian H. H.</span></i> — The Action of Diethylaminoethanol on the Kinetics of Bulk Polymerization of Vinyl acetate Initiated by <i>Aso-bis</i> -isobutyronitrile . . . . .	8—619
<i>Beylerian N. M., Eghoyan R. V., Marmarian G. A.</i> — Vinylacetate Polymerization in Methanol and Water-methanol Solutions . . . . .	6—442
<i>Beylerian N. M., Eghoyan R. V., Kniasian L. B.</i> — Kinetics of Vinylacetate Polymerization in Methanol and Methanol-Water Homogeneous Solutions in the Presence of Triethanolamine . . . . .	12—985
<i>Beylerian N. M., Melik-Ohanjanian L. G.</i> — 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl Radical Consumption in the Presence of <i>n</i> -Butyl-, <i>n</i> -Dibutylamines and Benzoyl Peroxide in Benzene Solutions . . . . .	9—707
<i>Beylerian N. M., Odabashian B. A., <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Chaltikian H. H.</span></i> — Kinetics and Mechanism of Acrylamide Polymerization, Initiated by <i>tert</i> -Butyl Hydroperoxide-Triethylamine and <i>tert</i> -Butyl Hydroperoxide-Piperidine Systems	10—805
<i>Chaltikian R. H., Beylerian N. M.</i> — Studies on the Cage Effect of the Oxidation of Trimethyl Amine and Aminoalcohols by Benzoyl Peroxide in Benzene Solution by Chemiluminescence Method in the Presence of Different Additives . . . . .	7—531

- Chaltikian R. H., Beylerian N. M.*—The Study of the Oxidation of Some Amines by Dicyclohexylperoxide Carbonate (DCHPC) in Benzene Solutions by Chemiluminescence Method in the Presence of Different Additives . . . . . 8—625
- Chaltikian H. H.**, *Martirosian A. H., Vartapetian O. H.*—Complex Formation between *tert*-Butyl-hydroperoxide and  $\beta$ -Diethyl-aminoethanol in Water . . . . . 4—269
- Chaltykian H. H.**, *Mkhitarian S. L., Beylerian N. M.*—The Pyridine Action on Vinylacetate Bulk Polymerization . . . . . 1—12
- Ghukassian P. S., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.*—The Kinetics of Accumulation of Gaseous Products in the Process of Photochemical Oxidation of Benzene in Gas Phase . . . . . 7—525
- Grigorian F. H.*—The Application of ESR Method for the Study of the Kinetics of Elementary Reactions in Flow Systems . . . . . 3—194
- Khachatryan M. S., Azatian V. V.*—Kinetics of Heterogeneous Recombination of Hydrogen Atoms on Boric Oxide . . . . . 3—177
- Mamlan A. N., Babertian A. M.*—The Influences of the Structure of Aldehyde—Styrene Copolymer and of Temperature on the Effective Dipole Moment . . . . . 2—102
- Mamlan A. N., Babertian A. M., Keheyan E. M.*—The Dependence of the Effective Dipole Moment of Copolymers of Styrene with *m*-Nitrobenzaldehyde with Respect to Composition and Temperature . . . . . 6—449
- Matnshian A. A., Kazarian G. A.*—On Interaction Mechanism of Diazo Compounds with Hydroquinone . . . . . 12—991
- Mtnasian V. T., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.*—The Study of Kinetics of Methane Oxidation reaction Initiated by Nitrogen Oxide in Vessels Treated with Boric Acid and Potassium Bromide . . . . . 3—187
- Mkrtian T. G., Hovhannessian K. T., Nalbandian A. B.*—Investigation of Elementary reaction of Atomic Hydrogen and Oxygen with some Amines 1—3
- Musheghian A. V., Aliev R. K., Mirzoyan S. V.*—A Study of the Conformation Properties of Some Acetylenic Alcohols by IR Spectroscopy . . . . . 6—437
- Pugatchevich P. P., Kamallan R. M.*—A New Method of Calculation of Surface Tension of non-Crystalline, Highly Viscous Materials and of Binary Organic Solutions . . . . . 2—109
- Pugatchevich P. P., Kamallan R. M.*—Adsorption of Components from Binary Solutions . . . . . 5—360
- Sergeev P. V., Manussajlan V. G., Tazhibaev Sh.*—Mass-Spectrometric Study of Calciferol (Vitamin D<sub>2</sub>) . . . . . 1—9
- Shahinian A. A.*—Molecular Weight Distribution of Polymers Obtained by the Ionic Polymerisation in the Presence of Chain Transfer Impurities 6—504
- Shahinian A. A.*—Molecular Weight Distribution and Average Molecular Weights of Polymers, Obtained by the Ionic Polymerisation in Presence of slow Initiation and Termination Reactions . . . . . 7—596
- Shahinian A. A.*—The Influence of Chain Transfer with Rupture, on the Average Degree of Polymerization and the Molecular Weight Distribution of Polymers . . . . . 10—793
- Shahinian A. A., Melkonian L. G., Arzumantian M. A.*—On Some Peculiarities of Concentrated Polychloropren Latex . . . . . 11—887
- Shahnazarian I. R., Danghtian T. M., Sachian G. A., Nalbandian A. B.*—Kinetics of Slow Oxidation of Hydrogen between the Second and Third Inflammation Limits . . . . . 3—182
- Vilnianski Ya. Ye., Martirosian V. H.*—The Kinetics of Selective Chlorination of Chromite Ores by Hydrogen Chloride . . . . . 11—881

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Abrahamian A. A., Ballan M. A.* — The Simultaneous Use of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Thermal Destruction Products of Potassium Permanganate as Combustion Catalysts and Absorbents in the Determination of Carbon and Hydrogen in Organic Compounds . . . . . 5—383
- Babayan H. G., Chltan G. S., Panossian G. S., Ajentan O. H., Andreasian J. R.* — The Influence of  $\text{SO}_2$  Concentration on the Reduction of Selenium in Solutions of Mixtures of Nitric and Sulphuric Acids. I. . . . . 3—202
- Babayan H. G., Kapantsian E. Ye., Haroutyunan M. G., Hakopian Z. A.* — The Solubility of  $\text{Na}_2\text{TeO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  System at  $20^\circ\text{C}$  . . . . . 6—467
- Babayan H. G., Mkhitarian R. S., Panossian G. S., Shakhnazarian A. A.* — Solubility Studies in the Systems  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—CuSO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$  . . . . . 4—283
- Babayan H. G., Mkrtychian R. T., Ter-Arakelian K. A., Ghambarian S. G.* — Physico-Chemical Investigation of Systems Including Complex Fluorides of Rubidium, Cesium and Lanthanum. I. Melting diagram of  $\text{Cs}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6$  System . . . . . 2—114
- Babayan S. A., Kostanian K. A., Geodakian J. A.* — Dilatometric Research of Solid Solutions on the Basis of the Aluminium Titanate . . . . . 7—549
- Babayan S. G., Haroutyunan A. M., Balayan M. A.* — Investigation of Isotope Exchange and Adsorption in the System  $\text{Na}_2[\text{SiO}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —Equilibrium Solution . . . . . 4—274
- Babayan S. G., Haroutyunan A. M., Balayan M. A.* — Studies on the Adsorption of Calcium on Sodium Hydrometasilicate Crystals in the Presence of Aluminium . . . . . 6—456
- Ghubassarian S. M., Isahakian S. G., Babayan H. G.* — Physico-chemical Investigation of Diagonal Sections  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—Ga}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—ZnSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  Four-member Mutual System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+} // \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^- \text{—H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+} // \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} \text{—H}_2\text{O}$  at  $20^\circ$  . . . . . 6—462
- Issahakian S. G., Gubassarian S. M., Babayan H. G.* — Physico-Chemical Investigation of  $\text{SnCl}_2\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  System at  $20^\circ\text{C}$  . . . . . 7—545
- Kankantian A. G., Gasparian S. Ye.* — Studies on the Adsorbents of Armenian SSR — The Adsorption Properties of Diatomites . . . . . 3—207
- Khazhakian L. V., Avoyan R. S., Grigorian M. T.* — Association Constants and Biological Activity of Some Aminoesters of 5-Substituted Furan-2-carboxylic Acids . . . . . 11—920
- Kostanian K. A., Hakopian A. J., Shevjakov A. M., Tarlakov Yu. P., Babayan S. A.* — IR Spectroscopic and X-Ray Analysis of Some Germanium Glasses . . . . . 8—638
- Kostanian K. A., Kirakossian S. Sh.* — Viscosity of Calciumaluminumborate Glasses at a Large Temperature Interval . . . . . 7—555
- Kostanian K. A., Shakhmouradian G. T., Javouktsian S. G.* — Glass Formation in  $\text{Li}_2\text{O—CdO—SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O—CdO—SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O—CdO—SiO}_2$  Systems 11—898
- Manvellan M. G., Galstian V. D., Aplan S. S., Khachatryan L. S.* — A physico-Chemical Study of the Systems Containing Sodium Silicates and Phosphates . . . . . 7—539
- Manvellan M. G., Galstian V. D., Sayamian E. A., Gyunashtan A. P., Hovhannisian E. B.* — Solubility Diagramm of the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ / \text{SiO}_3\text{—PO}_4^{3-} \text{—H}_2\text{O}$  Quaternary System at  $20^\circ\text{C}$  . . . . . 8—632
- Manvellan M. G., Hovhannessian E. B., Hovhannessian K. B., Gasparian M. S.* — Electron Microscopic Study of Powdered Silicate Materials . . . . . 5—377
- Manvellan M. G., Najarian A. K., Nikoghosian R. B., Grigorian K. T., Vardanian L. S.* — A Study of  $\text{NaOH}$  Treatment of Nepheline Seyenites at Elevated Temperatures . . . . . 4—288

<i>Mnatsakanian V. H., Revazova L. V.</i> — Phytochemical Analysis of the Plant <i>Tanacetum Myrtillophyllum</i> Willd. I. Sesquiterpene Lactones. Tamirin	11—914
<i>Tarayan V. M., Arstamian G. M.</i> — Extraction of Antimony by Basic Dyes	2—124
<i>Tarayan V. M., Gabaklan A. G.</i> — Extraction-Absorption Determination on of Rhenium with Basic Dye Acriflavine . . . . .	10—812
<i>Tarayan V. M., Grlgorian L. A., Mirzoyan F. V., Sarkissian G. V.</i> — The Extraction-Fluorimetric Determination of Thallium with Acriflavine . .	12—996
<i>Tarayan V. M., Karimian N. S.</i> — On the Extractive-Photometric Determination of Mercury(II) with Methylene Blue, Azour II and Methylene Green . . . . .	8—643
<i>Tarayan V. M., Mikaellian D. A.</i> — The Extraction of Bromopalladate Anion with Methylene Blue . . . . .	9—720
<i>Tarayan V. M., Mirzoyan F. V.</i> — Peculiarities of the Extraction in the System: Mercurio—Salt—Bromide—Basic Dye Methyl Green—Extraction Solvent . . . . .	11—903
<i>Tarayan V. M., Musheghian L. G.</i> — Catalytic Action of $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Fe}^{2+}$ ions on the Reactions Between Perrhenate and Thiocyanid . . . . .	2—118
<i>Tarayan V. M., Shaposhnicova G. N., Hajarlan G. S.</i> — Amperometric Determination of Iron(III) and Copper(I) with Mercuronitrate . . . . .	1—25
<i>Vartanian S. V., Tarayan V. M.</i> — Naphthylamines as Analytic Reagents. Amperometric Determination of Au(III) by $\alpha$ - and $\beta$ -Naphthylamines . .	3—211
<i>Yeghiklan R. T., Gaybaklan D. S.</i> — Paper Chromatographic Analysis of Rare Elements. Separation and Identification of Gold(III), Selenium(IV) and Tellurium(IV) in Solution Containing Trilon B. . . . .	11—909

### Organic Chemistry

<i>Aghajanian Ts. E., Ablabutian H. Kh., Vlassenko E. V., Gasparian A. A.</i> — Biologically Active Polymers. III. Synthesis of Poly- and Copolypeptides Containing Fragments of Local Anaesthetics . . . . .	5—388
<i>Aghajanian Ts. Ye., Hamboyan K. L.</i> — Biologically Active Polymers. II. <i>bis</i> -(2-Chloroethyl)amides and <i>N,N-bis</i> -(2-Chloroethyl)hydrazides of Polypeptides . . . . .	2—135
<i>Aghajanian Ts. E., Hamboyan K. L., Gharibjanian B. T., Chachoyan A. A.</i> — Biologically Active Polymers. IV. Synthesis of Polypeptides Containing Several Cytotoxic Groups and Study of Their Antitumour Activity . .	8—686
<i>Aghballian S. G., Resvoukhin A. I., Grlgorian G. V., Stepanian A. A.</i> — Reactivity Correlation of Secondary Enamines with $\beta$ -Proton Shifts by NMR Spectra . . . . .	12—1001
<i>Arshakouny R. G., Gabrelian G. A., Goldin V. A.</i> — Gas-Phase Induced Polymerization of Chloropren with Polyethylene Subjected to $\gamma$ -Radiation . . . . .	4—311
<i>Arsenian H. B., Arakellian S. V., Danghlan M. T.</i> — Some Reactions of the Substituted $\gamma$ -Valerolactams . . . . .	11—939
<i>Arsenian H. B., Gjulnazarlan A. Kh., Arakellian S. V., Danghlan M. T.</i> — Reaction of $\alpha$ -alkyl- $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -valerolactams with Ethylenediamine . .	10—832
<i>Avetian Sh. H., Azarian H. S., Haroyan H. A.</i> — Quinoline Derivatives. V. Some Derivatives of 2-(4-Alkoxyphenyl)quinoline-4-carboxylic Acids	9—763
<i>Avetissian A. A., Hakopian K. G., Danghlan M. T.</i> — Study of Unsaturated Lactones. XVII. The Reaction of 4-Carbethoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2 with Amines . . . . .	1—36
<i>Avetissian A. A., Hakopian K. G., Danghlan M. T.</i> — Study of Unsaturated Lactones. XVIII. The Catalytic Hydrogenation of Substituted Pyrones-2 and the Interaction of Amines with Resulted Tetrahydropyrones-2 . .	1—40

- Avetssian A. A., Hakopian K. G., Danghian M. T.* — Studies in the Field of Unsaturated Lactones Communication. XVI. The Synthesis of Unsaturated  $\gamma$ -Lactones by Means of Condensation of Secondary  $\alpha$ -Ketoalcohols with Diethyl Succinate acid . . . . . 7—578
- Avetssian A. A., Hakopian K. G., Hakopian A. G., Danghian M. T.* — The Reaction of 4-Carboethoxy-5,6,6-thryalkyl-3-dihydropyrones-2 with Aqueous Amines XVIII . . . . . 6—477
- Avetssian A. A., Hakopian K. G., Hakopian A. G., Danghian M. T.* — Thermal Decomposition of Salts of 4-Carboxy-5,6,6-thryalkyl-3,6-dihydropyrones-2 11—935
- Avetssian A. A., Mangassarlan Tz. A., Danghian M. T., Matzoyan S. G.* — Studies in the Field Unsaturated Lactones. XI. The Interaction of 3-Acetyl- $\Delta^3$ -butenolides with Primary Amines . . . . . 8—659
- Avetssian A. A., Mangassarlan Tz. A., Danghian M. T., Tatevoslan G. E., Matzoyan S. G.* — Studies in the Field of Unsaturated Lactones. VIII. Synthesis of 3-Benzoyl- $\Delta^3$ -Butenolydes by Means of Condensation of  $\alpha$ -Ketoalcohols with Benzoylacetate Ethers . . . . . 7—581
- Avetssian A. A., Melikhan G. S., Danghian M. T.* — Studies on Unsaturated Lactones. XV. Copolymerization of Substituted  $\Delta^3$ -Butenolides with Vinyl monomers . . . . . 4—295
- Babayan A. A., Yessayan H. T.* — Transformations of 3-Nitro-4-oxy and 3-Nitro-4-methoxy Benzyl Chlorides. VI. The Reaction of Sulfochlorides with 3-Nitro-4-oxy Benzyl Alcohol and Its Derivatives . . . . . 2—141
- Badanian Sh. H., Mkhitaran G. R.* — Reactions of Unsaturated Compounds. VIII. Functionally Substituted Acetylenic Carbinols in Sigmatropic Rearrangement Reactions . . . . . 8—649
- Badanyan Sh. H., Sarkislan K. L.* — Reactions of Unsaturated Compounds. IX. The Addition of Acyl Halides to Conjugated Enines . . . . . 9—733
- Badanian Sh. H., Sarkislan K. L.* — Reactions of Unsaturated Compounds. X. The Addition of Acyl Halides and Anhydrides to 2-Chlorobutadiene. Conversions of 3-chloro-1,3-hexadiene-5-on . . . . . 10—817
- Badanian Sh. H., Sarkislan K. L.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XIII. Synthesis and Transformations of the Halodienylketons . . . . . 11—925
- Bagdassarlan R. V.* — The Effect of Average Molecular Weight, Molecular-Weight Distribution and Branching of Polychloroprene on the Physical-Mechanical Properties of Its Vulcanizates . . . . . 10—860
- Baghdassarlan H. B., Badalian K. S., Markarian S. M., Injiklan M. H.* — The Interaction of Tributylboron with  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylamines . . . . . 11—929
- Baghdassarlan H. B., Markarian S. M., Badalian K. S., Injiklan M. H.* — The Interaction of Tributylboron with Ethers Containing a  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl Group . . . . . 10—855
- Boshnlakov I. S., Demtchian R. K., Margarian A. S., Manucharlan G. G.* — Studies of Chloroprene  $\omega$ -Polymer properties . . . . . 12—1034
- Boyakhchian A. P., Hovhannisian L. L., Tatevoslan G. T.* — Polycyclic Ketones. XIII. Stereomeric 3-Keto-9H-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrofluorenes 11—944
- Boyakhchian A. P., Khazhaklan L. V., Lussarartan K. S., Tatevoslan G. T.* — 2,3,4,5,5a,6,7,11b-Octahydro-1H-naphth(1,2-d)-azepine . . . . . 12—1026
- Boyakhchian A. P., Tatevoslan G. T.* — N-Substituted *trans*-(1H)-2,3,4,5,5a,6,7,11b-Octahydronaphth-(1,2-c)azepines . . . . . 1—44
- Danielian V. H., Barkhudartan V. G., Matsojan S. G.* — Studies of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. IV. Synthesis and Studies of the Properties of the Graft Copolymer Polydimethylvinylethinylicarbinol Acetate—Metacrylic Acid . . . . . 2—129

- Dantellan V. H., Barkhudarian V. G., Matsoyan S. G.* — The Study of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. V. The Study of the Untrbidet Dimensions of Cross Copolymer Dimethylvinylethynylcarbinol—Metacrylic Acid in Different Solvents . . . . . 4—316
- Dourgarian A. H., Arakellian R. H., Alaverdian E. G.* — The Relative Activities of Aceto-, Chlor- and Threochloroacetoneitriles During Copolymerization with Epichlorohydrine by Cationic Mechanism . . . . . 8—681
- Dovlatian V. V., Avetissian F. V.* — Synthesis of Pesticides. Interreaction of *symm*-Hydrozino-*bis*-thiocarbonates and Substituted Dithiocarbazinic Acids with Chloroacetoneitrile . . . . . 3—240
- Dovlatian V. V., Avetissian F. V.* — Synthesis of Pesticides. 2-Thion-4-Imino-(oxo)-1,3-thiazolidinyl-3-acetic Acid Alkyl Esters . . . . . 6—494
- Dovlatian V. V., Khachatryan N. Kh.* — Synthesis of Pesticides. 2-Chloro-4-alkyl(dialkyl)amino-6- $\alpha$ -(methyl- and carboxymethyl)hydrazino-5-triazines . . . . . 5—406
- Gabriellian G. E., Papayan H. L.* — Indol Compounds. XXXVII. Synthesis of Indolic Compounds Containing Furan Cycle . . . . . 9—768
- Gevorkian G. A., Petrossian L. M., Pakhlevantian M. Ts., Vlassenko E. V., Edilian A. S., Mnjoyan H. L.* — Derivatives of Aminoketones. X.  $\alpha$ -(*p*-Alkoxyphenyl)- $\beta$ -aminopropiophenone . . . . . 7—584
- Grigorian R. G., Andreassian G. H., Eroyan G. H., Musheghian A. V.* — Synthesis of Graft Copolymers of Cellulose by the Use of Binary Mixtures of Vinyl Acetate and Chloropren . . . . . 3—246
- Gyult-Keukhlian H. S., Papayan L. S., Tatevoslian G. T.* — Substituted 6-Dialkylamino-1-hexines . . . . . 10—837
- Hakopian A. N., Sahakian A. M., Safarian A. A.* — Synthesis and Transformation of Haloorganic Compounds. X. Condensation of 6-R-3,4-Dichloro-2-pyrone with Malein Anhydrid . . . . . 9—747
- Hakopian L. A., Gevorgian S. B., Tsaturian I. S., Matsoyan S. G.* — The Synthesis of Soluble Polyamines with Diacetylenic Groups in the Main Chain . . . . . 11—954
- Hakopian L. A., Hovakimian E. V., Tsaturian I. S., Matsoyan S. G.* — Syntheses of Acetylenic Polyamines by Mannich Reaction . . . . . 9—743
- Hakopian L. A., Tsaturian J. S., Matsoyan S. G.* — The Polymerization of Butynediol-1,4 and Its Diacetate in the Presence of Pyridine Complexes of Copper Salts . . . . . 12—1006
- Hakopian P. R., Hovsepian T. R., Haroyan H. A.* — Guanidine Derivatives. XV. 3-Chloro-4-alkoxybenzylamines and -Guanidines . . . . . 3—234
- Haroyan H. A., Grigorian L. A., Kaldrikian M. A.* — Pyrimidine Derivatives. XXXII. Some 4-Sulfanilamidopyrimidines . . . . . 12—1020
- Haroyan H. A., Iradlan N. S.* — Synthesis of New Derivatives of Triazole and Thiadiazole . . . . . 6—499
- Haroyan H. A., Khachatryan T. H.* — Synthesis and Some Reactions of O-(3-Chloro-4-methoxy-benzyl)- and O-(3-Chlorocrotyl)hydroxylamines . . . . . 9—758
- Haroyan H. A., Kramer M. S.* — The Investigation of the Reaction of Some Mono- and Dichloro-5-(*p*-alkoxybenzyl)pyrimidines with the Thiourea . . . . . 5—402
- Haroutiounian L. S., Aghababian E. Y., Mnatsakanian V. H.* — Modification of Alkaloid Structure. VIII. The Synthesis of Substituted N-(benzoyloxyalkyl) anabasines and  $\beta$ -(5-methylaminopentene-1-yl) pyridines . . . . . 1—59
- Hovakimian M. Zh., Khachatryan R. A., Simonian A. A., Injtkian M. H.* — On the Anomalous Process of Paraffin Cleavage of Phosphonium Salts Having  $\gamma$ -Methylallyl and  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl Group . . . . . 12—1030
- Hovsepian T. R., Nikolayeva I. N., Stepanian N. O., Haroyan H. A.* — The Synthesis of N'-Methyl-N'-(4-alkoxybenzyl) biguanides . . . . . 1—30

- Hovseplan T. R., Petrossian A. S., Haroyan H. A.* — Guanidine Derivatives. XVI. Synthesis of Alkylating 4-Alkoxyphenylacetoneitriles and Substituted Guanidines . . . . . 10—843
- Iradian M. A., Haroyan H. H., Haroyan H. A.* — 2-(4-Halobenzyl)-2-imidazolines . . . . . 10—850
- Ispirian R. M., Zakarian R. P., Martirosian F. A., Babayan V. H.* — The Addition of Alkylchloromethyl Ethers to 2-Chloro-3-methyl-1,3-butadiene . . . . . 12—1010
- Kaldrikian M. H., Nersesian N. A., Haroyan H. A.* — Pyrimidine Derivatives. XXIX. 1,3-bis-(*p*-Alkoxybenzyl)barbituric Acids . . . . . 11—950
- Khachatryan R. H., Aivasova R. H., Injikian M. H., Babayan A. T.* — Studies in the Field on Amines and Ammonium Compounds. The Rearrangement-Cleavage of  $\alpha$ -Substituted  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Group . . . . . 8—654
- Kiramjian K. P., Injikian M. H., Babayan A. T.* — The Rearrangement of Hydrazinium Salts by the Action of Potassium Hydroxide and Phenyl Lithium . . . . . 9—738
- Martirosian G. T., Kazarian H. Ts., Missarian S. O.* — The Synthesis and Transformation of  $\beta,\gamma$ -Unsaturated Amines. XVI. The Alkylation of Aldimines by Isoprene . . . . . 7—569
- Matsoyan S. G., Gezalian J. I., Sahakian Alb. A., Hakopian L. A.* — Intramolecular Aromatization of Propargylic Ethers of Vinylacetylenic and Isopropenylacetylenic Alcohols . . . . . 3—215
- Matsoyan S. G., Gezalian J. I., Sahakian Alb. A., Hakopian L. A.* — Intramolecular Aromatization of Substituted propargylic ethers of Vinylacetylenic Alcohols . . . . . 10—822
- Mesropian E. G., Hambartsoumian G. B., Eghikian M. G., Danghian M. T.* — New Tetrahydrofuran Derivatives. The Synthesis of Ethyl Ester of  $\beta$ -Chlorotetrahydrofuryl- $\gamma$ -chlorokrotylacetoacetic Acid and Its Transformations . . . . . 8—663
- Mkrian G. M., Kaplanian E. Ye., Pir-Boudaghian S. P., Nazarian A. A.* — The Chemistry of Ethers with unsaturated Radicals. XXIV. Addition of Chloromethyl Ethyl Ether to  $\gamma,\gamma$ -dimethylallene. 2-Ethoxymethyl-3-methyl-butadiene-1,3 . . . . . 6—473
- Mnatsakanian V. H., Haroutyunian L. S., Aghababian E. Yu.* — Modification of Structure of Alkaloids. VII. Synthesis of Amino Derivatives of Lupinine and Epilupinine . . . . . 4—325
- Mnjoyan A. L.**, *Badalian V. E., Sadatierov A. N., Samodurova A. G.* — Studies on Isochromane Series. I. Some Esters of Isochromane-1-carboxylic Acids and N-substituted 1-aminomethylisochromanes . . . . . 6—486
- Mnjoyan A. L.**, *Badalian V. E., Samodurova A. G., Karapettian A. N., Markarian E. A.* — Studies on Isochromane Series. II. Some N-Alkylpiperidine-3-spiro-1'-isochromans . . . . . 7—591
- Mnjoyan H. L., Daloghlianian J. H.* — Aminoacids and Peptides. XI. Synthesis of N-*p*-Alkoxybenzoylglycines and Their Ethyl- and  $\beta$ -Dimethylaminoethyl Esters . . . . . 8—675
- Mnjoyan H. L., Gasparian O. E.* — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XXVIII. Morpholineethyl Esters of Dicarboxylic Acids . . . . . 6—481
- Mnjoyan H. L., Gevorkian G. A.* — Derivatives of Aminoketones. IX. The Products of Manich Reaction with Methyleneethylketones . . . . . 3—220
- Mnjoyan H. L., Kazarian S. A.* — Aminoacids and Peptides. VI.  $\beta$ -Dimethylaminoethyl Esters of Glycine and L-Valyl-Glycine . . . . . 5—395
- Mnjoyan H. L., Mkrtchian A. T., Hakopian N. Ye.* — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XXXVII.  $\alpha$ -(*p*-Alkoxybenzyl)glutarimides . . . . . 4—300

- Ordian M. B., Avetssian R. V., Grigorian V. S., Eldus Ya. T.* — Carbalkoxylation Reactions. VII. Synthesis of Esters from Hexene-1, Formic Acid and Methanol in the Conditions of Phosphoric Acid Catalysts . . . 9—727
- Papayan H. L., Badoyan H. A.* — Indole Derivatives. The Interaction Products of (1-benzilindolil-3)- of Methylidenmolonic Acid with Potassium Cyanide . . . . . 4—306
- Pirjanov L. Sh., Aghektan A. A., Markarian E. A.* — Arylalkylamine Derivatives. V. Synthesis of Some Substituted Phenylethylamines and 2-Arylalkylsalsolidines . . . . . 9—751
- Pirjanov L. Sh., Aghektan A. A., Papayan L. S., Markarian E. A.* — The Derivatives of Isoquinoline IX. N-Substituted-1-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogues . . . . . 8—667
- Poghossian S. H., Terzian A. G., Bakuntz O. I., Tatevosian G. T.* — Indole Derivatives. XLIII. 2(3)-Chloro-1,4,4a,5,7,8,13b,13c-octahydro-13H-benz(g)-indolo(2,3-a)indolizine and 2(3)-Chloro-1,4,4a,5,7,8,9,14,14b,14c-decahydroisindolo(1,2-a)-indolo(2,3-c)asepine . . . . . 2—153
- Rashidian L. G., Hovhantssian G. B.* — N-( $\omega$ -Dialkylaminoheptyl)-5-chloro-*cis*-3a,4,7,7a-tetrahydroisindolines . . . . . 1—52
- Revazova L. V., Yeribekian M. I., Mnatsakanian V. H.* — Phytochemical Analysis of the Plant Centaurea Squarrosa Willd . . . . . 9—775
- Shiroyan F. R., Avetian V. T., Tolmayan A. G.* — Indole Derivatives. XLII. 3-Alkil-9-methoxy-12b-methyl-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydroindolo(2,3-a)-quinolizines . . . . . 2—147
- Simonian L. Kh., Gevorkian A. V., Torossian C. A., Safarov A. Sh.* — Molecular-Weight Distribution of Chlorinated Stereoregular Rubbers . . . 12—1040
- Sngrian F. Kh., Papastan N. H., Mkrtian G. M.* — Kinetic Studies and the Determination of Optimal Conditions of Organic Reaction. I. Kinetic Studies of Isoprene Hydrochlorination to Determine Optimal Conditions for the Production of 1-chlor-3-methylbutene-2 . . . . . 7—563
- Torossian K. A., Voskanian E. S., Mkrtian G. M., Karapetian N. G.* — Chemical Transformations of Polymers. II. The Kinetics of Chlorination of Stereoregular Synthetic Isoprene Rubber . . . . . 5—413
- Vartanian S. H., Noravlian A. S., Avetian L. H., Mkrtchian H. P.* — Synthesis of 4-ethoxymethyl-4-acetoxytetrahydropiranes and 4-ethoxymethyl-4-acetoxypiperidines . . . . . 3—227
- Zalntian M. G., Haroutunian V. S., Thorgomian A. M., Danghtan M. T.* — The Synthesis of  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -acetylsuccinic Acid Diethyl Esters and Their Transformations . . . . . 12—1015
- Zalntian M. G., Haroutunian V. S., Danghtan M. T.* — Synthesis and Transformation of  $\alpha$ -alkyl- $\alpha$ -( $\alpha'$ -oxyethyl)glutaryc Acids . . . . . 10—827

### Chemical Technology

- Revazian A. A., Grigorian B. S., Shakhnazarian R. G.* — About Concentrative Polarization of Cathode Aluminium at a Crislite-Alumina Melt Electrolysis . . . . . 1—65

### Short Communications

- Aghballan S. G., Nshantian A. H.* — The Interaction Dimedone Enamines with Acroleines . . . . . 6—513
- Atvazova R. A., Khachatryan R. A., Injikian M. H., Babayan A. T.* — Basic Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing  $\alpha$ -Ethylallyl Group with Butene-2 or  $\alpha$ -Methylcrotil Group with Propargil . . . . . 7—605
- Alchujian A. H., Melkoumov M. A.* — The Influence of Temperature and Bulk Speed of H<sub>2</sub> on the Activity of Metallic Nickel Catalysts . . . . . 4—332

- Arakellian N. M., Haykazian E. A.* — Electrochemical Fluorulation of Ethylenchlorhydrine . . . . . 5-419
- Azattian V. V., Andreeva N. Ye., Intezarova Ye. I., Nersisyan L. A.* — On the Kinetics of the Reaction Between Atomic Hydrogen and Carbon Monoxide . . . . . 11-959
- Babayan A. A., Yessayan H. T.* — The Reactions of Conversion of 3-Nitro-4-oxy and 3-Nitro-4-methoxy Benzylchlorides. VII. The Synthesis of Dicarboxylic Acid Esters . . . . . 4-337
- Barkhoudarian B. N., Sardarian A. E., Daniellian B. A., Matzoyan S. G.* — Studies on the Structures of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solution. VI. Aggregation and Hydrogen Bonding in Polydimethylvinylethynyl carbinol in Solutions . . . . . 5-423
- Boshniakov G. S., Nazar N. K., Sayadlan S. V.* — The Polymerization of Chloroprene in the Presence of Complex Catalytic Systems . . . . . 8-696
- Boyajlan V. K., Sayadlan A. P., Houseptan S. S., Dadoyan V. A.* — Liquid-Vapour Equilibrium in the System Acetaldehyde-Vinylformiate-Vinylacetate . . . . . 6-515
- Chausser M. G., Ermakova V. D., Mishuenko O. B., Gounova V. S., Cherkashin M. I.* — On the Determination of Monosubstituted Acetylenic Bond in Polymers . . . . . 7-608
- Grigorian G. V., Aghballian S. G.* — Synthesis of N,N'-Polymethylene-bis-Indoles . . . . . 11-962
- Hovhannisian E. Ye., Yessayan H. T.* — The Conversions of Disulfochlorides. VI. On the Reaction of Anilines with 2-Butene-1,4-disulfochlorides . . . . . 9-781
- Manoussajian V. G.* — Mass-Spectrometric Analysis of Phosphamide . . . . . 1-70
- Manvellian M. G., Galstian V. D., Hovhannesian E. B., Sayamian E. A.* — A Study of the System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 20°C . . . . . 6-510
- Manvellian M. G., Galstian V. D., Hovhannisian E. B.* — A Study of the System  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  at 20°C . . . . . 10-865
- Mkhitarian R. S., Adamian R. Kh., Manoukian A. A., Melkonian A. M.* — The Solubility of Cadmium Bromide in Water-Ammonia Solutions in the Region of the Crystallization of the Ammiacates . . . . . 8-639
- Mkhitarian R. S., Zacharian R. S., Babayan H. G.* — Solubility of Nickel Sulphate in Ammonia Solutions at 20 and 40°C . . . . . 3-251
- Nazar K. I., Sayadlan S. V., Boshniakov I. S.* — Polymerization of Chloroprene in the Presence of Metallic Chelates . . . . . 12-1049
- Poghossian G. M., Vantan E. V., Hakopian L. M., Matsoyan S. G.* — Styrole Derivatives. XXVII. Synthesis of 3-Alkoxyethyl-1,4-vinylbenzoic Acid and Some of Their Derivatives . . . . . 12-1046
- Vartanian S. A., Vartanian A. G., Barsamian S. P., Araratian E. A., Terverdian M. M., Toumassian D. A.* — The Synthesis of Some Bisstilbenes . . . . . 4-335
- Vartanian S. H., Kuroyan R. H., Minassian S. A.* — Amino-Esters of Heterocyclic Glycidic Acids . . . . . 3-254
- Voskanian M. G., Khudoyan G. G., Badanian Sh. H.* — Synthesis of Functional Substituted Allyl- and Propargyl Carbinols by Reformatsky Reaction . . . . . 1-72

## Letters to the Editor

- Aghajanian Ts. Ye., Grigorian R. T.* — Mass-Spectrometric Analysis Hydrochlorides and Haloalkylates of N-Dialkyl Aminoalcohols of Esters . . . . . 11-964
- Avoyan R. L., Arakelova E. R., Haroutyunian E. G.* — Crystal Structure of Arpenal . . . . . 1-76
- Babyan N. A., Gambooryan H. A., Shahapuni D. H., Mnjoyan H. L.* — On the Rearrangement of  $\beta$ -hydroxyethyl-, benzhydryl- and  $\beta$ -hydroxyethyl-o-methyl-benz-hydryldimethylammonium chlorides . . . . . 2-164

<i>Choukhajian G. A., Gegelian Zh. I., Sarkislian E. L., Martirosian G. T.</i> — Homogenous Catalytic Condensation of Halodienes with Aromatic Hydrocarbons Catalysed by <i>bis</i> -arens Cobalt Complexes . . . . .	7-611
<i>Dourgarlan A. A., Grigorian A. S.</i> — On the Influence of Substituents as Individual Units on the Reaction Affinity of Functional Groups . . .	5-429
<i>Haroutyan L. S., Lousarlian R. S., Mnatsakanian V. H.</i> — Stereochemistry of Some Derivatives of Lupinine and Epilupinine . . . . .	10-868
<i>Hovakimian M. Zh., Khachatryan P. A., Injikian M. H.</i> — On the Map of Formation of Ethylene from Triphenylphosphonium Salts Containing $\beta$ -Bromo-, $\beta$ -Alkoxy and $\beta$ -Aroxyethylene Groups . . . . .	12-1051
<i>Kurghinian K. A.</i> — The Properties and some Transformations of 2-Chlorobuten-1-in-3 . . . . .	2-161
<i>Paronian R. V., Sarkislian V. K., Nalbandian A. B.</i> — Reaction of Carbon Monooxyd with Hydrogen in Nonisothermic Conditions . . . . .	1-74
<i>Poghosian A. A., Mkrtian G. M.</i> — Prototropic Isomerisation of 1-Alkoxyalkadienes-2,4 . . . . .	4-339
<i>Vardanian S. A., Barsamian S. P., Tarverdian M. M., Kalenderian A. Z.</i> — On Some Transformations of $\alpha$ -brom- $\beta,\beta$ -diorylpropionic acid . . . . .	5-427
<i>Voskanyan M. G., Chobanian Sz. A., Badanian Sh. H.</i> — New Route to Highly Unsaturated Compounds . . . . .	2-159

#### Abstracts of Articles Filed at the All-Union Institute of Scientific and Technical Information

<i>Hakopian D. A., Kostanian K. A.</i> — Effect of Bivalent Metal Oxides on the Viscosity of Germanate Simple Glasses . . . . .	2-168
<i>Kankanian A. G., Gasparian S. Ye.</i> — Investigation of Natural Sorbents of Armenian SSR. Study on Clay Properties . . . . .	2-169
<i>Sarkislian M. A., Payan F. H., Perichanian Z. S.</i> — Studies on the Physico-Chemical Properties of Clays of Dvin and Makravank . . . . .	6-517
<i>Torossian A. A., Voskanyan E. S., Mkrtian G. M., Karapetian N. G.</i> — The Chemical Transformations of Polymers. I. Studies on the Chlorination Process of Natural Rubber . . . . .	10-871

#### Anniversaries

Manvelian M. G. — (60-th Birth Day) . . . . .	10-873
---	--------

#### Criticism and Bibliography

<i>Tossounian H. H.</i> — . . . . .	9-784
-------------------------------------	-------

#### Cronicle

<b>V. I. Issagoulyants</b> . . . . .	4-341
<b>G. T. Tatevossian</b> . . . . .	12-1053
<b>A. T. Vahramian</b> . . . . .	11-966

Ըճգիտանու և ֆիզիկական բիմիա

Ալշուշյան Ա. Է., Մելրուսով Մ. Ա. — Ni/SiO <sub>2</sub> կատալիզատորների պատրաստման ջերմաստիճանի և ջրածնի ծավալային արագության ազդեցությունը նրանց ակտիվության վրա . . . . .	879
Բնյիբյան Ն. Մ., Նդոյան Ռ. Վ., Կնյազյան Լ. Բ. — Մեթանոլային և ջրածնանոլային լուծույթներում թրեթթանոլամինի ներկայությամբ վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկան . . . . .	985
Մատնիշյան Ա. Ա., Կազարյան Գ. Ա. — Հիդրոքլորիդի հետ զիսոպրոպիլալիդի թուղթի մեխանիզմի մասին . . . . .	991

Ռեօրգանական և անօրգանական բիմիա

Քառայան Վ. Մ., Գրիգորյան Լ. Ա., Միրզոյան Յ. Վ., Սարգսյան Ժ. Վ. — Քալիումի էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշում ազրիֆլավինի կիրառմամբ . . . . .	996
---	-----

Օրգանական բիմիա

Աղբալյան Ս. Գ., Ռեզվուխին Ա. Ի., Գրիգորյան Գ. Վ., Ստեփանյան Ա. Ա. — Ծրկրոդային ենամինների ուսկցիոնուհակության կորեկացիան ՊՄՌ սպեկտրներում β-պրոտոնի տեղաշարժի հետ . . . . .	1001
Հովհաննիսյան Լ. Ա., Մատուրյան Ի. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — Բուտադիոլ-1,4-ի և նրա զիսոցետատի պոլիմերացումը պղնձի ազդերի պիրիդինային կոմպլեքսների ներկայությամբ . . . . .	1006
Իսպիրյան Ռ. Մ., Ջաբարյան Ռ. Պ., Մարտիրոսյան Յ. Ա., Բաբայան Վ. Հ. — Ալիլբուրմիլիթիլիթների միացում 2-քլոր-3-մեթիլբուտադիենին . . . . .	1010
Ջալիլյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Թորգոմյան Ա. Մ., Դանդայան Մ. Տ. — α-Ալիլիլ-α-ացետիլսաթաթթվի գիթիլեթերների սինթեզ և նրանց փոխարկումներ . . . . .	1015
Հարոյան Հ. Ա., Գրիգորյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ. — Գերմիդինի ածանցյալները XXXII. Մի քանի 4-սուլֆանիլամիդապիրիմիդիններ . . . . .	1120
Բոյախյան Ա. Փ., Խաճակյան Լ. Վ., Լուսարարյան Կ. Ս., <b>Քաղևոսյան Գ. Տ.</b> — 2,3,4,5,6,7,11b-Օկտահիլոբո-2H-նավթ(1,3-d)ազիպին . . . . .	1026
Հովակիմյան Մ. Ժ., Խաչատրյան Ռ. Հ., Սիմոնյան Ա. Ա., Իճեհիկյան Մ. Հ. — Դ-Մեթիլալիլի կամ Դ-գերմիլիլալիլ խումբ պարունակող ազերում պարաֆինային ճեղքման անոմալ ընթացակարգի մասին . . . . .	1030
Բաշեղյան Ի. Ս., Դեմիրճյան Ռ. Կ., Մարգարյան Ա. Ս., Մանուշարյան Գ. Գ. — Բուրապրենի օ-պոլիմերի ուսումնասիրություն . . . . .	1034
Սիմոնյան Լ. Խ., Գեորգյան Ա. Վ., Թորոսյան Կ. Ա., Սաֆարով Ա. Ե. — Բուրապրենի օ-պոլիմերի կառուցվածքի կառուցման կառուցման մոլեկուլար-կոնյուկտիվ ընթացակարգի ուսումնասիրություն . . . . .	1040

Կարճ հաղորդումներ

Պողոսյան Գ. Մ., Վանյան Է. Վ., Հակոբյան Լ. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — Մտերուի ածանցյալները XXXVII. 3-Ալիլօքսիմեթիլ-4-վինիլբենզոլային թթվի և նրանց մի քանի ածանցյալների ստացում . . . . .	1046
Նազար Կ. Ն., Սայադյան Ս. Վ., Բաշեղյան Ի. Ս. — Բուրապրենի պոլիմերացում մետաղների խելատների ներկայությամբ . . . . .	1049

Նամակներ խմբագրությանը

Հովակիմյան Մ. Ժ., Խաչատրյան Ռ. Ա., Իճեհիկյան Մ. Հ. — β-Բրոմ-, β-ալիլօքսիմեթիլ-β-արօքսիթիլային խմբով արեֆենիլֆոսֆոնիլումային ազերից էթիլների գոյացման ուղիների մասին . . . . .	1051
---	------

<b>Գ. Տ. Քաղեռայան</b> . . . . .	1053
Հողմծնեբի ցանկ . . . . .	1059

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

<i>Алчуджан А. А., Мелкумов М. А.</i> — Влияние объемной скорости водорода и температуры на активность Ni/SiO <sub>2</sub> катализаторов при их приготовлении . . . . .	979
<i>Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Князьян Л. Б.</i> — Кинетика полимеризации винилацетата в метанольных и водно-метанольных растворах в присутствии триэтанолamina . . . . .	985
<i>Матнишян А. А., Казарян Г. А.</i> — О механизме взаимодействия дназосоединений с гидрохиноном . . . . .	991

### Неорганическая и аналитическая химия

<i>Тараян В. М., Григорян Л. А., Мирзоян Ф. В., Саркисян Ж. В.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение таллия акрифлавином . . . . .	996
--	-----

### Органическая химия

<i>Агбальян С. Г., Резвухин А. И., Григорян Г. В., Степанян А. А.</i> — Корреляция реакционной способности вторичных енаминов с химсдвигом β-протона в спектрах ПМР . . . . .	1001
<i>Акопян Л. А., Цатурян И. С., Мацоян С. Г.</i> — Полимеризация бутиндиола-1,4 и его диацетата в присутствии пиридиновых комплексов солей меди . . . . .	1006
<i>Испирян Р. М., Закарян Р. П., Мартиросян Ф. А., Бабалян В. О.</i> — Присоединение алкилхлорметилловых эфиров к 2-хлор-3-метилбутадиеву-1,3 . . . . .	1010
<i>Залинян М. Г., Арутюнян В. С., Торгомян А. М., Цангян М. Т.</i> — Синтез диэтиловых эфиров α-алкил-α-ацетилянтарных кислот и их превращения . . . . .	1015
<i>Ароян А. А., Григорян Л. А., Калдрикян М. А.</i> — Производные пириимидина. XXXII. Некоторые 4-сульфаниламидопириимидины . . . . .	1020
<i>Бояхчян А. П., Хажакян Л. В., Лусарарян К. С., <b>Татевосян Г. Т.</b></i> — 2,3,4,5,6,7,11b-Октагидро-1H-нафт(1,2-d)азепин . . . . .	1026
<i>Овакимян М. Ж., Хачатрян Р. А., Симонян А. А., Инджикян М. Г.</i> — Об аномальном протекании парафинного расщепления фосфониевых солей с γ-метилаллильной или γ,γ-диметилаллильной группой . . . . .	1030
<i>Бошняков И. С., Демирчян Р. К., Маргарян А. С., Манучарян Г. Г.</i> — Исследование свойств ω-полимера хлоропрена . . . . .	1034
<i>Симонян Л. Х., Геворкян А. В., Торосян К. А., Сафаров А. Ш.</i> — Исследование молекулярно-вещного распределения хлорированных стереорегулярных каучуков . . . . .	1040

### Краткие сообщения

<i>Погосян Г. М., Ванян Э. В., Акопян Л. М., Мацоян С. Г.</i> — Производные стирола. XXVII. Синтез 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот и их некоторых производных . . . . .	1046
<i>Назар К. Н., Саядян С. В., Башляков И. С.</i> — Полимеризация хлоропрена в присутствии хелатов металлов . . . . .	1049

Письма в редакцию

<i>Овакимян М. Ж., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — О путях образования этилена из трифенилфосфониевых солей с $\beta$ -бром-, $\beta$ -алкокси- или $\beta$ -ароксиэтильной группой . . . . .	1051
--	------

Хроника

<b>Г. Т. Татевосян</b> . . . . .	1053
Указатель статей . . . . .	1056

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Alchujtan A. H., Melkoumov M. A.</i> — The Catalytic Activity of $Ni/SiO_2$ in Dependence of the Speed of Hydration and Temperature . . . . .	979
<i>Beylerian N. M., Eghoyan R. V., Kniasian L. B.</i> — Kinetics of Vinylacetate Polymerization in Methanol and Methanol-Water Homogeneous Solutions in the Presence of Triethanolamine . . . . .	985
<i>Matnishian A. A., Kazarian G. A.</i> — On Interaction Mechanism of Diazo Compounds with Hydroquinone . . . . .	991

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Tarayan V. M., Grigorian L. A., Mirzoyan F. V., Sarkisian G. V.</i> — The Extraction-Eluorimetric Determination of Tullium with Akriflavin . . . . .	996
---	-----

Organic Chemistry

<i>Aghballan S. G., Resvouchin A. I., Grigorian G. V., Stepanian A. A.</i> — Reactivity Correlation of Secondary Enamines with $\beta$ -Proton Shifts by NMR Spectra . . . . .	1001
<i>Hakopian L. A., Tsaturian I. S., Matsoyan S. G.</i> — The Polymerization of Butynediol-1,4 and Its Diacetate in the Presence of Pyridine Complexes of Copper Salts . . . . .	1006
<i>Ispririan R. M., Zakarian R. P., Martirosian F. A., Babayan V. H.</i> — The Addition of Alkylchloromethyl Ethers to 2-Chloro-3-methyl-1,3-butadiene . . . . .	1010
<i>Zalntian M. G., Haroutunian V. S., Thorgomian A. M., Danghian M. T.</i> — The Synthesis of $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -acetylsuccinic Acid Diethyl Esters and Their Transformations . . . . .	1015
<i>Haroyan H. A., Grigorian L. A., Kaldrikian M. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. XXXII. Some 4-Sulfanilamidopyrimidines . . . . .	1020
<i>Boyakhchian A. P., Khazhakian L. V., Lussararian K. S., <b>Tatevosian G. T.</b></i> — 2,3,4,5,5a,6,7,11b-Octahydro-1H-naphth(1,2-d)-azepine . . . . .	1026
<i>Hovakimian M. Zh., Khachatryan R. H., Simonian A. A., Injikian M. H.</i> — On the Anomalous Process of Paraffin Cleavage of Phosphonium Salts Having $\gamma$ -Methylallyl and $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl Group . . . . .	1030
<i>Boshniakov I. S., Demirchian R. K., Margarian A. S., Manucharian G. G.</i> — Studies of Chloroprene $\omega$ -Polymer properties . . . . .	1034
<i>Simonian L. Kh., Gevorkian A. V., Torosian C. A., Safarov A. Sh.</i> — Molecular-Weight Distribution of Chlorinated Stereoregular Rubbers . . . . .	1040

### Short Communications

<i>Poghosian G. M., Vantan E. V., Hakopian L. M., Matsoyan S. G.</i> — Styrole Derivatives. XXVII. Synthesis of 3-Alkoxyethyl-4-vinylbenzoic Acid and Some of Their Derivatives . . . . .	1046
<i>Nazar K. I., Sayadlan S. V., Boshniakov I. S.</i> — Polymerization of Chloroprene in the Presence of Metallic Chelates . . . . .	1019

### Letters to the Editor

<i>Hovakimian M. Zh., Khachatryan P. A., Injikian M. H.</i> — On the Map of Formation of Ethylene from Triphenylphosphonium Salts Containing $\beta$ -Bromo-, $\beta$ -Alkoxy- and $\beta$ -Aroxyethylene Groups . . . . .	1051
--	------

### Chronicle

<b>G. T. Tatevosian</b> . . . . .	1053
Index of Articles . . . . .	1056

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 05022

Изд. № 4006

Заказ 852

Тираж 845

Сдано в производство 20/XI 1973 г. Подписано к печати 13/II 1974 г.  
Формат бумаги 70×108<sup>2</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 7,13. Бум. л. 3,56. Усл. п. л. 9,87.  
Уч. изд. л. 8,31.

Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24.